



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

~~4. J. 2~~

QC

1

A613

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXIX.

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

FÜNFTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUNZEHNTER BAND.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH,

THE

RECORDS OF THE

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE

FOR THE YEAR 1907

PUBLISHED BY THE GOVERNMENT PRINTING OFFICE

WASHINGTON, D. C.

1908

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.



HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERTNEUNUNDDREISSIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTUNDFÜNFZEHNTER.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

I n h a l t

des Bandes CXXXIX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber Capillaritäts-Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche von Flüssigkeiten; von G. Quincke	1
I. Flache Tropfen oder Blasen in verschiedenen Flüssigkeiten S. 1. — II. Flache Tropfen oder Blasen mit heterogenen Flüssigkeiten überzogen S. 28. — III. Capillare Steighöhen in untergetauchten Röhren, S. 39. — IV. Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf anderen Flüssigkeiten S. 58. — Resultate S. 86.	
II. Ueber die Dämpfung der Töne fester Körper durch innere Widerstände; von E. Warburg	89
III. Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in Röhren; von A. Seebeck	104
IV. Ueber die Brechungsindices und die Dispersion undurchsichtiger Körper; von W. Wernicke	132
V. Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme durch Steinsalz und Sylvin; von H. Knoblauch	150
VI. Ueber eine Vereinfachung in der Construction und dem Gebrauch der Holtz'schen Influenzmaschine erster Art; von J. C. Pogendorff	158
VII. Ueber das Höhenmessen mit dem Barometer; von R. Rühlmann	169
VIII. Ueber die Wärmeleitung in organischen Körpern; von C. B. Greife	174

VI

	Seite
IX. Ueber den Feldspath vom Nörøedal in Norwegen; von C. Ram- melsberg	178
X. Diathermansie einer Reihe von Stoffen für Wärme geringer Brech- barkeit; von C. Schultz-Sellack	182
XI. Auffindung von Diamanten in Böhmen; von A. Schafarik .	188
XII. Erste Entdeckung der Wärmewirkung der Mondstrahlen . .	192

(Geschlossen am 26. Januar 1870.)

Zweites Stück.

I. Thermochemische Untersuchungen; von J. Thomsen	193
IV. Ueber die Säuren des Bor, Silicium, Titan, Zinn und Platin, und die entsprechenden Fluor- und Chlorverbin- dungen.	
II. Ueber die Circularpolarisation bei einigen sechsgliedrigen unter- schwefelsauren Salzen; von C. Pape	224
III. Ueber einige Punkte der Theorie der Capillar-Erscheinungen; von J. Stahl	239
IV. Ueber den Antheil der Capillarität an den Erscheinungen der Ausbreitung der Flüssigkeiten; von P. du Bois-Reymond . .	262
V. Bemerkungen zu zwei Aufsätzen von W. v. Bezold und E. Edlund über elektrische Erscheinungen; von R. Clausius . .	276
VI. Historische Bemerkung zu einer Veröffentlichung des Hrn. G. Magnus über die Reflexion der Wärme; von H. Knoblauch .	282
VII. Ueber die Beziehungen zwischen den Raumveränderungen bei der Bildung starrer Verbindungen und der chemischen Verwandt- schaft der Bestandtheile; von W. Müller	287
VIII. Ueber Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trockenem Wege; von G. Rose	301
IX. Ueber den Enstatit im Meteoreisen von Breitenbach; von V. v. Lang	315
X. Ueber die Krystallform des Hypersthens; von Demselben . .	319
XI. Beitrag zur Ozonfrage; von O. Wolffenstein	320
XII. Untersuchung über die Verbindungen des Selens mit dem Schwe- fel; von A. Bettendorff und G. vom Rath	329
XIII. Ueber elektrische Spitzenwirkung; von J. C. Poggendorff .	341

VII

Seite

XIV. Ueber Aetzfiguren und Asterismus am Doppelpath; von H. Baumhauer	349
XV. Ueber eine neue fluorescirende Substanz; von J. Parnell	350
(<i>Geschlossen am 28. Februar 1870.</i>)	

Drittes Stück.

I. Ueber den Gang elektrischer Inductions- und Disjunctions-Ströme durch Gase von verschiedener Dichtigkeit und zwischen Polen von verschiedener Form; von E. Edlund	353
II. Ueber die Zusammensetzung des Turmalins; von C. Rammelsberg	379
III. Zur Theorie der Farben; von J. J. Müller	411
IV. Ueber Emission, Absorption und Reflexion der bei niedriger Temperatur ausgestrahlten Wärmearten; von G. Magnus	431
V. Zur Frage, wie nicht-leitende Substanzen influencirt werden; von J. C. Poggendorff	458
VI. Ueber die Breite der Spectrallinien; von F. Lippich	465
VII. Ueber die Modificationen des Schwefelsäure-Anhydrids; von C. Schultz-Sellack	480
VIII. Ueber Klangfiguren durch Luftvibrationen gebildet; von F. Melde	485
IX. Beobachtungen an der Flamme eines Argand'schen Gasbrenners, dessen Zugglas beseitigt ist; von E. Reusch	493
X. Ueber einen verbesserten Lichtregulator; von G. Mos	495
XI. Ueber den Einfluß tönender Schwingungen auf den Magnetismus des Eisens; von E. VVarburg	499
XII. Resultate einer Arbeit über das Absorptionsspectrum des Joddampfs; von R. Thalén	503
XIII. Physikalische Notizen; von J. Müller	504
XIV. Ueber die Minimal-Ablenkung des Lichtstrahls bei symmetrisch aufgestellten Prismen; von R. Most	505
XV. Ueber den chemischen Zusammensatz einer bactrischen Münze; von W. Flight	507
XVI. Die schwachen Funken betreffend; von P. Riess	508

VIII

	Seite
XVII. Ungewöhnlicher Schneefall; von Ch. Naudin	510
XVIII. Complicirte Pendelschwingungen; von Emsmann	512

(*Geschlossen am 29. März 1870.*)

Viertes Stück

I. Ueber das Holtz'sche Rotationsphänomen; von J. C. Poggen- dorff	513
II. Ueber die Zusammensetzung des Turmalins; von C. Rammels- berg (Schluß)	547
III. Ueber Emission, Absorption und Reflexion der bei niederen Temperaturen ausgestrahlten Wärmearten; von G. Magnus (Schluß)	582
IV. Zur Theorie der Farben; von J. J. Müller (Schluß)	593
V. Ueber die ungehinderte Drehung der beweglichen Leiter und des Solenoids am Ampère'schen Gestell; von G. Krebs	614
VI. Ueber die Spannung flüssiger Lamellen; von R. Lüdtege . .	620
VII. Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Empfindlichkeit der Spectral-Reactionen; von E. Cappel	628
VIII. Ueber Knochenhauer's Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung für die oscillatorische elektrische Entladung in einem verzweigten Schließungsbogen; von W. Feddersen	639
IX. Ueber das Schwimmen des festen Eisens auf flüssigem; nebst Bemerkung über den Trèves'schen Versuch; von L. Overzier .	651
X. Neue Schwefelsalze (Vierte Abhandlung); von R. Schneider .	661
XI. Akustische Abstossung und Anziehung; von K. H. Schellbach	670
XII. Ueber die durch Muskelcontractionen geleistete Beugungsarbeit; von R. Most	672
Nekrolog. Gustav Magnus's Tod.	676

(*Geschlossen am 25. April 1870.*)

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. — Quincke, Fig. 1 u. 2, S. 58; Fig. 3, S. 73; Fig. 4, S. 75. — Warburg, Fig. 5, S. 101. — Seebeck, Fig. 6, S. 106. — Stahl, Fig. 7, S. 245; Fig. 8, S. 248; Fig. 9, S. 251; Fig. 10, S. 252; Fig. 11, S. 253; Fig. 12, S. 256; Fig. 13, S. 260. — P. du Bois-Reymond, Fig. 14, S. 266; Fig. 15, S. 267; Fig. 16, S. 269.

Taf. II. — V. v. Lang, Fig. 1, S. 316; Fig. 2, S. 317. — G. v. Rath, Fig. 3, 4 u. 5, S. 335; Fig. 6, S. 336. — Wolfenstein, Fig. 7, S. 325; Fig. 8, S. 326; Fig. 9, S. 329. — Most, Fig. 10, S. 672; Fig. 11, S. 673. — Most, Fig. 12, 13 u. 14, S. 506; Fig. 15, S. 507. — G. Mos, Fig. 16, S. 496.

Taf. III. — J. J. Müller, Fig. 1, S. 414; Fig. 1a u. 1b, S. 415; Fig. 2, S. 595; Fig. 3, S. 430; Fig. 4 u. 5, S. 611; Fig. 6, S. 612. — G. Magnus, Fig. 7, S. 435; Fig. 8, S. 585.

Taf. IV. — Krebs, Fig. 1 bis 4, S. 614; Fig. 5 u. 6, S. 616; Fig. 7 bis 10, S. 617; Fig. 11 u. 16, S. 618. — Lüdtege, Fig. 17, S. 623; Fig. 18, 19 u. 20, S. 624.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von J. Stahl in diesem Bande.

S. 258 Z. 6 v. u.: nach » $\lambda' = 0$ « schalte ein: »und x und x' geht über in $-x$, $-x'$ «.

S. 261 Z. 2 v. o.: noch »Es ist nun« schalte ein: »da die Y im Sinn der Schwere gerechnet werden.«

S. 261 Z. 3 v. o. lies:

$$\delta \left[\int Y \partial V \right] = -\frac{k^2}{2} \delta X_0 + \int_{X_1}^{X_0} Y \partial Y \delta X.$$

S. 261 Z. 2, 9, 13 v. u.: statt: $+\frac{g^c}{2} k^2$ lies $-\frac{g^c}{2} k^2$.

S. 261 Z. 8, 12 v. u.: statt $+g^c Y$ lies $-g^c Y$.

Zum Aufsatz von Poggendorff in diesem Bande.

S. 464 Z. 15 v. u. lies: Schließungsfunken statt: Schließungswinkel

Zum Aufsatz von Mos ebendasselbst.

S. 497 Z. 1 v. o. sind die Worte »das Licht« zu streichen.

**I. Ueber Capillaritäts-Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten;
von G. Quincke.¹⁾**

I. Fläche Tropfen oder Blasen in verschiedenen Flüssigkeiten.

1.

Aehnliche Betrachtungen, wie man sie für die freie, d. h. vom luftleeren Raum oder Luft begränzte Oberfläche einer Flüssigkeit angestellt hat, lassen sich auch für die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten anstellen.

Ich werde im Folgenden dieselben Bezeichnungen, wie in meinen früheren Mittheilungen über Capillaritäts-Erscheinungen²⁾ benutzen, und die Größen, welche sich auf einen Punkt P_1 oder P_2 der freien Oberfläche der Flüssigkeit 1 oder 2 beziehen durch den unteren Index 1 oder 2 unterscheiden, die Größen, welche sich auf einen Punkt P_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 beziehen, durch den doppelten unteren Index 12.

Bezeichnen R und R' den kleinsten und größten Krümmungsradius in dem Punkte P_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2, so läßt sich durch analoge Betrachtungen wie bei freien Flüssigkeitsoberflächen³⁾ zeigen, daß in der Richtung der nach der concaven

1) Im Auszuge der Königl. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt im October 1869.

2) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 1 bis 48. 1858. Ib. Bd. 134, S. 356 bis 367. 1868. Ib. Bd. 135, S. 621 bis 646. Ib. Bd. 138, S. 141 bis 155. 1869.

3) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 135. S. 623. 1868.

Seite der Oberfläche gelegenen Oberflächen-Normalen im Punkte P_{12} ein Druck stattfindet

$$p_{12} = K_{12} + \frac{H_{12}}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

Die Größen K_{12} und H_{12} hängen nicht allein von der gegenseitigen Wirkung zweier Theilchen derselben Flüssigkeit gegeneinander ab, sondern auch von der Wirkung, die die Theilchen der Flüssigkeit 1 in sehr kleiner Entfernung auf die Theilchen der Flüssigkeit 2 ausüben, und umgekehrt.

Man übersieht aus der Form dieser Gl. 1, daß die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten ebenso, wie die freie Oberfläche einer Flüssigkeit, so klein wie möglich seyn wird, daß in der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten eine gewisse Spannung herrschen wird, wie in einer gespannten Membran, die in allen Punkten derselben dieselbe ist, und durch die Constante $\frac{H_{12}}{2}$ oder wie im Folgenden statt dessen gewöhnlich gesagt werden wird, durch α_{12} gemessen wird.

Der Randwinkel ω_{12} , unter dem das letzte Element der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 eine feste Wand schneidet, wird nur von der Natur der beiden Flüssigkeiten und der festen Wand abhängen, und unabhängig seyn von der Gestalt der gemeinschaftlichen Flüssigkeits-Oberfläche und der Gestalt der festen Wand.

Die GröÙe K_{12} , der Normaldruck in der ebenen gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 läßt sich ebenso wenig wie der Normaldruck K_1 oder K_2 in der ebenen freien Oberfläche der Flüssigkeit 1 oder 2 bestimmen, sobald die Relation besteht

$$K_1 - K_2 = K_{12} = -K_{21}.$$

Das per Längeneinheit der Durchschnittslinie einer festen verticalen Wand und der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten getragene Gewicht ist

$$G_{12} = \frac{H_{12}}{2} \cos \omega_{12} = \alpha_{12} \cos \omega_{12} \quad . \quad . \quad . \quad 2,$$

eine constante Größe, die nur von der Natur der beiden Flüssigkeiten und der festen Wand abhängt.

α_{12} ist die in Milligrammen gemessene Spannung, welche auf eine Strecke der gemeinschaftlichen Oberfläche von der Breite eines Millimeters ausgeübt wird.

Die im Vorstehenden aufgeführten Sätze lassen sich wie die für freie Flüssigkeitsoberflächen geltenden entweder aus der Annahme von Molecular Kräften herleiten, nach Art der Laplace'schen Betrachtungen, oder aus der Annahme einer Oberflächenspannung nach Art der Betrachtungen von Thomas Young.

2.

Die Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Gränze zweier Flüssigkeiten sind, abgesehen von den bekannten Plateau'schen Versuchen ¹⁾ über die Gleichgewichtsfiguren von Oeltropfen in wässrigem Alkohol von gleichem specifischen Gewicht, nur sehr wenig untersucht worden.

Gay-Lussac ²⁾ beobachtete in einem Capillarrohr die Depression des Quecksilbers, wenn Wasser oder wasserhaltiger Alkohol auf dasselbe gegossen wurde, Bède ³⁾ die Steighöhe von Wasser oder Schwefelsäure in Capillarröhren, wenn über diese Flüssigkeiten in der Capillarröhre noch Steinöl, oder von Chloroform, wenn über dieses noch Wasser gebracht wurde.

Thomas Young ⁴⁾ fand, daß eine kleine Menge Oel auf die Wasseroberfläche in einer Capillarröhre gebracht, die gemeinsame Steighöhe verminderte.

In diesen Versuchen hat man aber zwei unbekannte Größen, die Oberflächencohäsion α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten und den Randwinkel

1) J. Plateau, *Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur. Sér. I — XI. Mém. d. Brux. t. XVI — XXXVII. 1842 — 68. 4°.*

2) Laplace, *Oeuvres IV*, p. 496 und 524.

3) *Mém. cour. Brux. XXX*, p. 187. 1860.

4) *Encyclopaedia Britannica. Cohesion. Sect. II*, 1816. — Young *Works by Peacock I*, p. 463. 1855.

ω_{12} , der, wie ich weiter unten (§. 10) zeigen werde, nicht immer 0° oder 180° ist. Aus Beobachtung der Steighöhe läßt sich nur das Product $\alpha_{12} \cos \omega_{12}$ bestimmen.

Ich selbst ¹⁾ habe die Höhe von Quecksilbertropfen in Wasser und Chlorwasserstoffsäure gemessen, ohne jedoch daran weitere Schlüsse über die Oberflächen-Cohäsion der gemeinschaftlichen Oberfläche jener Flüssigkeiten zu knüpfen.

Endlich hat Guthrie ²⁾ in verschiedenen Flüssigkeiten andere Flüssigkeiten herabtropfen lassen und die Größe dieser Tropfen gemessen.

Selbst in den wenigen Fällen, für welche Versuche vorliegen, hat man eine Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung nicht nachgewiesen, zum Theil weil man aufser den oben erwähnten Sätzen und der Annahme $\omega_{12} = 0^\circ$ oder 180° , auch noch Relationen annahm zwischen den Größen α_1 , α_2 und α_{12} , welche, wie ich im Folgenden zeigen werde, durchaus nicht mit der Erfahrung übereinstimmen.

Die Unrichtigkeit der gewöhnlich angenommenen Relation $\alpha_1 - \alpha_2 = \alpha_{12}$ ergibt übrigens schon die einfache Ueberlegung, daß für zwei in jedem Verhältniß mischbare Flüssigkeiten die Capillaritätsconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche $\alpha_{12} = 0$ ist, während sie z. B. für Wasser und absoluten Alkohol $8 - 2,5 = 5^{\text{mgr}},5$ seyn sollte.

Der von Poisson ³⁾ aufgestellte Satz, daß das in einer Capillarröhre gehobene Gewicht nur von der unteren Flüssigkeit abhängen soll, ist daher auch nicht in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Thomas Young setzte die Capillarconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten proportional der Differenz ⁴⁾ oder dem Quadrate ⁵⁾ der Differenz ihrer

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 38. 1858.

2) *Proc. Roy. Soc.* XIII, p. 444. XIV, p. 22. 1865. Im Auszuge Pogg. Ann. Bd. 131, S. 141. 1867.

3) Poisson, *nouvelle théorie de l'action capillaire* p. 142.

4) *Young Works* I, p. 435. 1855. *Encycl. Britt. Cohesion Sect. II*, 1816.

5) *Ib.* p. 463.

Dichtigkeiten. Diefs ist jedoch ebenfalls nicht in Uebereinstimmung mit den weiter unten (§. 10) beschriebenen Versuchen.

Ein Zahlenwerth für die Gröfse α_{12} , die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten, wird meines Wissens nirgends gegeben.

3.

Nennt man z den verticalen Abstand eines Punktes P_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten vom spec. Gewicht σ_1 und σ_2 von dem horizontalen Theile der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten, und läßt die positive z -Axe mit der Richtung der Schwerkraft zusammenfallen, so folgt aus Gl. 1 und dem Satze der Hydrostatik, dafs in einer Horizontalebene im Innern derselben Flüssigkeit überall derselbe Druck seyn mufs, die Gleichung

$$(\sigma_1 - \sigma_2) z = \alpha_{12} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

Diese Gl. würde sich z. B. auf den Fall beziehen, wo ein flacher Quecksilbertropfen in Wasser auf eine horizontale Unterlage gegossen ist. Hat dieser Tropfen grofsen Durchmesser, oder ist er in eine muldenförmige Rinne gegossen, so ist R' sehr grofs, $\frac{1}{R'}$ gegen $\frac{1}{R}$ zu vernachlässigen, und die Gl. 3 wird

$$z = \frac{\alpha_{12}}{\sigma_1 - \sigma_2} \frac{1}{R} = \frac{\alpha_{12}^2}{2} \cdot \frac{\frac{d^2 z}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \quad . \quad . \quad . \quad 4,$$

wo die specifische Cohäsion der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten

$$\alpha_{12}^2 = \frac{2 \alpha_{12}}{\sigma_1 - \sigma_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5$$

statt der Capillaritäts-Constante oder Oberflächen-Spannung α_{12} eingeführt ist.

Die Integration der Gl. 4 giebt

$$\frac{z^2}{a_{12}^2} = \text{const} - \frac{1}{V_{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}$$

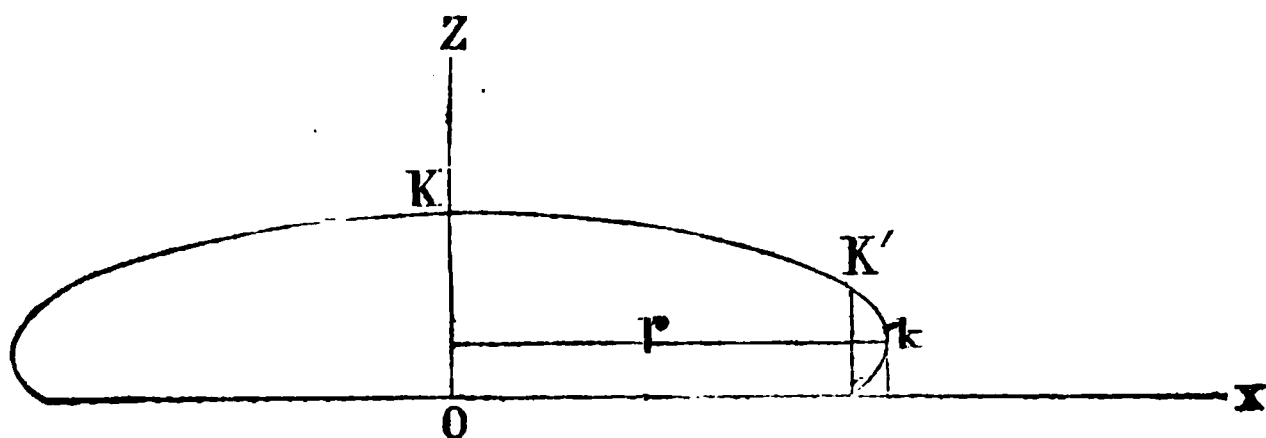
$$\frac{z^2}{a_{12}^2} = 1 - \cos \theta_{12} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

wo θ_{12} der Winkel ist, den das Curvenelement des Meridianschnitts der Oberfläche mit der horizontalen x Axe bildet. Für die horizontale obere Tropfenfläche sind z und θ_{12} gleichzeitig $= 0$.

Für ein verticales Curvenelement des Meridianschnitts wird

$$\begin{aligned} z &= \bar{z} & \theta_{12} &= 90^\circ \\ \frac{\bar{z}^2}{a^2} &= 1 & a_{12} &= \bar{z}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7. \end{aligned}$$

d. h. die in Millimetern gemessene verticale Entfernung des horizontalen von dem verticalen Element der Meridiancurve (des Punktes K von dem Punkte k der nebenstehenden Figur, weswegen auch in der Folge diese Entfernung immer



mit $K - k$ bezeichnet werden soll) giebt in das Quadrat erhoben die spezifische Cohäsion der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten, und durch Multiplication mit der halben Differenz der specifischen Gewichte die Capillaritäts - Constante α_{12} oder die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Gränze beider Flüssigkeiten.

Die Gleichung 7 gilt auch, und zwar in aller Strenge, wenn eine Flüssigkeit an eine verticale ebene Wand sich mit dem Randwinkel 180° anlehnt, z. B. Quecksilber an ein verticales von Alkohol oder Wasser benetztes Planglas.

fallen durch die Flüssigkeit 2 vollständig benetzten Glasplatte, so erhält man $\alpha, \sqrt{2}$.

Es giebt dieß eine Methode, die Capillar-Constanten durchsichtiger Flüssigkeiten zu bestimmen, die den großen Vorzug hat, daß die betreffende Flüssigkeit nur mit Luft in Berührung kommt, und die freie Flüssigkeitsoberfläche so viel wie möglich vor Verunreinigungen geschützt ist, die selbst in geringer Menge, wie ich weiter unten zeigen werde, die Oberflächenspannung oder Capillaritäts-Constante erheblich zu klein erscheinen lassen können.

4.

Um die Capillar-Constanten der im Folgenden auch nach anderen Methoden untersuchten Flüssigkeiten mit den aus der Beobachtung von capillaren Steighöhen h abgeleiteten Werthen vergleichen zu können, wurden diese in folgender Weise bestimmt.

Vor der Glasbläserlampe wurden aus einer möglichst gereinigten dickeren Glasröhre Fäden von passender Weite gezogen, oben zugeschmolzen, und mit dem zugeschmolzenen Ende durch zwei Kautschuckringe geschoben, die das von dem Glasfaden gebildete Capillarrohr auf einem reinen 10^{mm} breiten und 100 bis 300^{mm} langen Spiegelglasstreifen festhielten. Der Spiegelglasstreifen trug eine eingezätzte Millimetertheilung, und wurde mit dem unteren Ende der Capillarröhre gleichzeitig in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Die Höhe h , bis zu welcher letztere, sobald das obere zugeschmolzene Ende des Capillarrohres abgeschnitten wurde, sich über das horizontale Flüssigkeitsniveau erhob, wurde an der vertical gestellten Millimetertheilung mit einem horizontalen Fernrohr abgelesen, das Capillarrohr an der Stelle, wo sich der Flüssigkeitsmeniskus befunden hatte, mit dem Glasmesser durchschnitten und der größte und kleinste Durchmesser der Schnittfläche durch ein Mikroskop mit Ocular-Mikrometer bestimmt. Das letztere hatte 100 Scalentheile, von denen noch Zehntel zu schätzen waren.

1 Scalentheil entsprach je nach der angewandten Vergrößerung $0^{\text{mm}},007$ bis $0^{\text{mm}},001$. Die Mittel aus den gemessenen Werthen des Röhrendurchmessers sind in den folgenden Tabellen unter $2r$ angegeben. Die letzte Spalte enthält die Producte

$$hr = a^2 \cos \omega. 11.$$

Ich habe unterlassen an den beobachteten Steighöhen eine Correction wegen des Meniskus anzubringen, da andere unvermeidliche Fehlerquellen einen viel größeren Einfluss, als diese Correction haben.

Der Vorsicht wegen wurde durch Neigen der Capillarröhre oder Emporziehen derselben in den Kautschuckringen der Meniskus an gut benetzte Stellen der Capillarröhre gebracht.

Man erhält nach dem beschriebenen Verfahren Glasröhren, die von den angewandten Flüssigkeiten stets leicht benetzt wurden, so dass man den Randwinkel $\omega = 0$ setzen konnte, und hr direct die specifische Cohäsion a^2 gab, aus der durch Multiplication mit dem halben specifischen Gewicht $\frac{\sigma}{2}$ dann die Capillar-Constante α in Milligrammen erhalten wurde. Die specifischen Gewichte wurden in einem an einem dünnen Platindraht aufgehängten Senkgläschen und einer empfindlichen Waage bestimmt.

I.

Steighöhen in Capillarröhren.

Wasser.

No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	mm
1	0,252	115,2	14,19
2	0,287	101,7	14,57
3	0,356	81,2	14,44
4	0,529	55,7	14,74
5	0,840	34,3	14,41
Mittel			14,47

Unterschwefligsaures Natron.

No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	mm
1	0,444	60,6	13,45
2	0,533	50,8	13,55
3	0,588	46,7	13,74
Mittel			13,58

Schwefelkohlenstoff.

No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,305	34,4	5,240
2	0,344	30,7	5,284
3	0,364	29	5,290
Mittel			5,273

Olivenöl.

No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,268	53	7,107
2	0,387	36,4	7,05
3	0,623	23,5	7,321
Mittel			7,159

Terpenthinöl.

No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,094	164	6,243
2	0,357	35,1	6,258
3	0,514	24,5	6,295
4	0,623	19,7	6,139
Mittel			6,284

Chloroform.

No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,079	95	3,742
2	0,280	26,3	3,683
3	0,334	21,9	3,662
4	0,838	8,6	3,606
Mittel			3,673

Steinöl.

No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,211	60,1	6,348
2	0,235	55,1	6,484
3	0,350	36,5	6,393
4	0,364	35,8	6,519
Mittel			6,434

Alkohol.

No.	$2r$	h	hr
	mm	mm	□mm
1	0,086	132,9	5,720
2	0,331	33,6	5,562
3	0,606	18,8	5,696
Mittel			5,659

Die Mittel aus diesen Zahlen sind in der folgenden Tabelle mit den Werthen von a und α , so wie den specifischen Gewichten σ und Beobachtungstemperaturen zusammengestellt.

II.

Capillar-Constanten aus Steighöhen in Capillarröhren berechnet.

No.	Substanz	α	α^2	a	Temp.	σ
		mgr	□mm	mm	°	
1	Unterschwefligs. Natron	7,636	13,58	3,684	21,9	1,1248
2	Wasser	7,235	14,47	3,804	16,2	1
3	Schwefelkohlenstoff	3,343	5,273	2,296	18	1,2687
4	Olivenöl	3,271	7,159	2,675	22	0,9136
5	Terpenthinöl	2,765	6,234	2,497	21,7	0,8867
6	Chloroform	2,733	3,673	1,916	16,6	1,4878
7	Steinöl	2,566	6,434	2,536	22,3	0,7977
8	Alkohol	2,237	5,659	2,379	21,8	0,7906

Aus Platten von sehr reinem Spiegelglas wurden mit Siegellack einige rechtwinklige Tröge von 25^{mm} Höhe und 50^{mm} bis 70^{mm} Breite und Länge zusammengesetzt. Der Glastrog wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt auf einer horizontalen Spiegelglasplatte vor einem Kathetometer aufgestellt, dessen horizontales Mikroskop oder Fernrohr im Ocular ein Fadennetz oder eine in Glas geritzte Mikrometertheilung trug, und dessen horizontale und verticale Verschiebung bis auf 0^{mm},001 genau gemessen werden konnte. Die horizontale Glasplatte war auf einem festen mit drei Stellschrauben versehenen Holzgestell festgekittet. Auf den mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllten Glastrog wurde eine schmalere Deckplatte aus Spiegelglas gelegt, und diese mittelst einer Dosenlibelle horizontal gestellt. Mit einem reinen, meist frisch vor der Lampe gezogenen Glasfaden von 0^{mm},5 bis 2^{mm} Durchmesser gelingt es bei einiger Uebung leicht eine Luftblase von passender Gröfse (etwa 20^{mm} bis 30^{mm} Durchmesser) unter die Deckplatte zu blasen. Der Glastrog wurde so geschoben, daß die Contour der von hinten passend beleuchteten Luftblase scharf im Gesichtsfelde des Mikroskops erschien, und dann die Höhen K und k möglichst schnell gemessen. Das Mikroskop-Objectiv hatte 16^{mm} Durchmesser und war etwa 120^{mm} vom Objecte entfernt. Die ganze Einrichtung war derjenigen sehr ähnlich, die ich früher bei Messungen von Quecksilbertropfen ¹⁾ benutzt hatte.

Glastrog und Glasplatte müssen so rein wie möglich und von der betreffenden Flüssigkeit gut benetzt seyn.

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungen zusammengestellt an einer Reihe von Luftblasen in einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, destillirtem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Olivenöl, Terpenthinöl, Steinöl und absolutem Alkohol.

Bei Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl und Steinöl war der Trog aus Spiegelglasplatten mit gewöhnlichem Tischler-

1) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 105, S. 15 und Taf. I, Fig. 4, 5, 11, 12. 1858.

leim zusammengesetzt, bei den Versuchen an absolutem Alkohol mit reinem Paraffin. Der Einfachheit wegen sind die negativen Vorzeichen bei K k und $K - k$ fortgelassen. $2r$ giebt den größten Durchmesser des Tropfens oder die horizontale Entfernung zweier gegenüberliegender verticaler Meridianelemente k . Ist in der Spalte für $2r$ durch Häkchen angedeutet, daß der Durchmesser einer Luftblase derselbe, wie für die vorhergehende Nummer ist, so beziehen sich beide Beobachtungen auf dieselbe Luftblase, die zweite ist aber längere Zeit nach dem Entstehen der Luftblase angestellt, als die erste. Der in der letzten Spalte enthaltene Werth der Capillaritäts-Constante α ist aus $K - k$ mit Hülfe der Gleichungen 4 und 7 (§. 3) berechnet. Die übrige Einrichtung der Tabellen dürfte sich von selbst erläutern.

III.

Flache Luftblasen in Lösung von unterschwefligsaurem Natron.

$$\sigma = 1,1248.$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	20	5,070	1,302	3,768	3,585	7,984
2	"	5,015	1,189	3,826	3,546	8,233
3	28,2	5,358	1,620	3,738	3,788	7,856
4	"	5,323	1,661	3,662	3,763	7,541
Mittel						7,903

Flache Luftblasen in destillirtem Wasser.

$$\sigma = 1. \quad \text{Temp.} = 25^{\circ} \text{ C.}$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	18	5,628	1,516	4,112	3,978	8,455
2	27,6	5,552	1,488	4,069	3,926	8,280
3	21	5,509	1,537	3,972	3,895	7,905
4	21,9	5,255	1,212	4,043	3,716	8,170
5	20	5,082	1,071	4,011	3,594	8,040
6	20,8	5,315	1,090	4,225	3,758	8,92
7	30,7	5,612	1,612	4,000	3,969	8,00
Mittel						8,253

Flache Luftblasen in Schwefelkohlenstoff.

$$\sigma = 1,2687. \quad \text{Temp.} = 25^{\circ} \text{ C.}$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	(25)	3,071	0,891	2,180	2,171	3,015
2	27	3,081	0,851	2,230	2,179	3,157
3	(35)	3,121	0,722	2,399	2,207	3,651
Mittel						3,274

Flache Luftblasen in Olivenöl.

$$\sigma = 0,9136. \quad \text{Temp.} = 25^{\circ},8 \text{ C.}$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	80	4,027	1,026	3,001	2,848	4,113
2	34	3,980	1,121	2,859	2,815	3,735
3	"	4,031	1,146	2,885	2,850	3,804
4	31,2	3,900	0,997	2,903	2,758	3,850
5	"	3,919	1,105	2,814	2,771	3,617
6	29,7	3,978	1,227	2,751	2,813	3,457
7	"	4,052	1,191	2,861	2,865	3,741
Mittel						3,760

Flache Luftblasen in Terpenthinöl.

$$\sigma = 0,8867. \quad \text{Temp.} = 25^{\circ},1 \text{ C.}$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	?	3,512	0,958	2,554	2,483	2,892
2	"	3,543	1,012	2,531	2,505	2,841
3	26,8	3,402	0,737	2,665	2,406	3,149
4	"	3,389	0,730	2,659	2,396	3,134
5	?	3,509	0,889	2,620	2,481	3,044
6	"	3,500	0,930	2,570	2,475	2,928
7	?	3,580	0,901	2,679	2,531	3,181
8	?	3,569	0,927	2,642	2,524	3,094
Mittel						3,033

Flache Luftblasen in Steinöl.

$$\sigma = 0,7977. \quad \text{Temp.} = 24^{\circ},2 \text{ C.}$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	29,5	3,788	0,950	2,838	2,679	3,212
2	(30)	3,869	1,009	2,860	2,736	3,263
3	(30)	3,818	0,960	2,858	2,701	3,258
Mittel						3,233

Flache Luftblasen in absolutem Alkohol.

$$\sigma = 0,7906. \quad \text{Temp. } 25^{\circ},3 \text{ C.}$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	31,4	3,402	0,870	2,532	2,406	2,533
2	"	3,570	1,010	2,560	2,524	2,591
3	28,3	3,591	0,980	2,611	2,539	2,695
4	"	3,528	0,980	2,548	2,496	2,566
5	28,2	3,540	1,001	2,539	2,503	2,548
6	"	3,523	0,963	2,560	2,491	2,590
7	28,8	3,586	1,013	2,573	2,536	2,616
8	"	3,578	0,987	2,591	2,530	2,655
Mittel						2,599

Vergleicht man die Mittelwerthe α der einzelnen Beobachtungen an Luftblasen aus Tabelle III mit den aus capillaren Steighöhen abgeleiteten Werthen derselben Constante aus Tabelle II, so findet man die ersteren gröfser als die letzteren. Der bequemeren Uebersicht wegen sind diese Werthe in der folgenden Tabelle IV nebeneinandergestellt

Zum Theil rührt diese Verschiedenheit von der Annahme her, dafs die Luftblase eine ebene Kuppe und einen unendlich grofsen Krümmungsradius R' an allen Punkten ihrer Oberfläche gehabt habe. Nun ist für die verticalen Meridianelemente $R' = r$ und kleiner als an der Kuppe der Luftblase, wo die Hauptkrümmungsradien gleich und sehr grofs sind. Die Gröfse $\frac{\alpha}{R'}$ für das verticale Meridianelement kann also gröfser wie die Gröfse $\frac{2\alpha}{R'}$ für das Flächenelement der Luftblasenkuppe seyn, oder der capillare Druck im verticalen Meridian-Elemente der Luftblase gröfser als in der angenäherten Rechnung des §. 2 vorausgesetzt wurde. In diesem Falle mufs $K - k$ gröfser als der wirkliche Werth der Constante α gefunden werden.

Freilich nimmt nach Herstellung der capillaren Oberfläche die Constante α allmählich mit der Zeit ab, und es mufs α um so gröfser gefunden werden, je schneller es sich beobachten läfst. Im allgemeinen erreicht aber ein Tropfen weit schneller seine Gleichgewichtslage als eine Flüssigkeitssäule, die in einer Capillarröhre ansteigt und aus diesem

Grunde muß ebenfalls der Werth der Capillar-Constante an einem Tropfen oder einer Luftblase größer als aus der Steighöhe in Röhren gefunden werden. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch, den Durchmesser der Capillarröhren nicht zu klein zu wählen.

Wäre der Randwinkel ω wirklich 180° , so müßte

$$KV^{\frac{1}{2}} = K - k = a$$

seyn. Dies trifft aber nur in den wenigsten Fällen zu, wie die Tabelle III zeigt.

Nimmt man in den einzelnen Tabellen das Mittel der Werthe $KV^{\frac{1}{2}}$ und bildet mit diesem den Ausdruck

$$\bar{\alpha} = \frac{K^2}{2} \cdot \frac{\sigma}{2} \dots \dots \dots 12.$$

so ist $\bar{\alpha}$ stets $< \alpha$, wie die folgende Tabelle IV zeigt.

Nach Gleichung 4 und 8 §. 2 ist aber

$$\bar{\alpha} = a^2 \cdot \frac{\sigma}{2} \cdot \frac{1 - \cos \omega}{2} = \alpha \cdot \sin^2 \frac{\omega}{2}$$

$$\theta = 180^\circ - \omega = 180^\circ - 2 \arcsin \left(\sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{\alpha}} \right). \quad 13.$$

Die vorletzte Spalte der Tabelle IV giebt die nach Gleichung 13 berechneten Werthe des spitzen Randwinkels θ , die letzte die aus Spalte 4 und 6 berechneten Werthe $\alpha \cos \theta$.

IV.

Capillar-Constanten α der freien Oberfläche von Flüssigkeiten bei mittlerer Temperatur.

No.	Substanz	Capillare Steighöhen in Röhren $a = \sqrt{hr}$	Tropfen		θ	$\alpha \cos \theta$
		α	$a = K - k$ α	$a = KV^{\frac{1}{2}}$ $\bar{\alpha}$		
		mgr	mgr	mgr		
1	Quecksilber		55,03	44,60	51° 8'	
2	Unterschwefligs. Natron	7,636	7,903	7,580	23 20	mgr 7,256
3	Wasser	7,235	8,253	7,850	25 32	7,449
4	Schwefelkohlen- stoff	3,343	3,274	3,021	32 16	2,768
5	Olivenöl	3,271	3,760	3,625	21 50	3,490
6	Terpenthinöl	2,765	3,033	2,716	37 44	2,398
7	Chloroform	2,733	3,120			
8	Steinöl	2,566	3,233	2,918	36 20	2,604
9	Alkohol	2,237	2,599	2,476	25 12	2,352

Der für *Chloroform* in dieser Tabelle enthaltene Werth von α wurde aus der Steighöhe \bar{z} an einem benetzten verticalen Planglas abgeleitet, wo also der Randwinkel $\omega = 0$ gesetzt wurde. Es fand sich

$$\bar{z} = 2^{\text{mm}},114 \quad 1^{\text{mm}},949 \quad 2^{\text{mm}},078$$

oder im Mittel

$$\alpha = 2^{\text{mm}},047 \quad \alpha^2 = 4^{\text{mm}},194 \quad \alpha = 3^{\text{mm}},12.$$

Die Werthe für Quecksilber sind den Beobachtungen des folgenden Paragraphen entnommen.

Trotz der Ungenauigkeit der Werthe des Randwinkels θ , deren Bestimmung nur beiläufig geschah, zeigen die Zahlen der letzten Spalte, die mit denjenigen der dritten Spalte in Tabelle IV nahezu übereinstimmen, wie ungerechtfertigt die gewöhnliche Annahme ist den Randwinkel des capillaren Flüssigkeits-Meniskus in Glasröhren $= 0$ zu setzen, und aus capillaren Steighöhen die Capillar-Constanten der betreffenden Flüssigkeiten mit Hülfe dieser Annahme zu bestimmen.

Die unter den Zahlen der dritten und letzten Spalte vorhandenen Abweichungen bei Terpenthinöl und Schwefelkohlenstoff mögen vielleicht in einer chemischen Veränderung dieser Flüssigkeiten ihren Grund haben, da zufällig die Messungen von flachen Luftblasen und capillaren Steighöhen für diese Flüssigkeiten mehrere Wochen auseinander lagen.

6.

Für flache Quecksilbertropfen, die in freier Luft auf reinen Spiegelglasplatten lagen, wurden möglichst kurze Zeit nach dem Entstehen derselben ähnliche Messungen wie an flachen Luftblasen angestellt. Die Tabelle V giebt die Resultate derselben. Die Werthe K & und $K - k$ sind natürlich positiv.

V.

Flache Quecksilber-Tropfen in Luft.

$\sigma = 13,5432$

Temp. = 20° C.

No.	$2r$	K	k	$K - k$	α
	mm	mm	mm	mm	mgr
1	28,9	3,463	0,529	2,934	58,30
2	?	3,555	0,705	2,850	54,99
3	(20)	3,722	0,851	2,871	55,84
4	(20)	3,731	0,939	2,792	52,78
5	(20)	3,630	0,857	2,773	52,07
6	32,5	3,628	0,789	2,839	54,56
7	34	3,649	0,788	2,861	55,46
8	33	3,656	0,774	2,882	56,24
Mittel					55,03

Die Tropfenhöhen K sind im Mittel 3^{mm},629, woraus der spitze Randwinkel von Quecksilber gegen Glas mit Hülfe der Gleichungen 12 und 13 folgen würde, $\alpha = 55^{\text{mgr}},03$ gesetzt:

$$\theta = 51^{\circ} 8'.$$

7.

Aehnlich wie flache Quecksilbertropfen in Luft verhalten sich die Tropfen einer Flüssigkeit vom spec. Gewicht σ_1 in einer anderen Flüssigkeit vom spec. Gewicht σ_2 , sobald $\sigma_1 > \sigma_2$ ist.

Ich habe in dieser Beziehung Schwefelkohlenstoff und Chloroform in Wasser untersucht, welches in einem mit Siegellack geklebten Troge aus Spiegelglasplatten sich befand. Die in das Wasser gebrachten Flüssigkeitstropfen kamen mit dem Siegellack nicht in Berührung. Ohne diese Vorsicht wird $\alpha_{1,2}$ kleiner als in den folgenden Tabellen gefunden, in denen die Beobachtungen zusammengestellt sind. Die Messungen geschahen in der §. 5 beschriebenen Weise. Die Bezeichnung ist dieselbe wie dort, nur sind jetzt K k und $K - k$ positive Größen.

VI.

Flache Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 1,2687$

$\sigma_2 = 1$

$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,1343$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K V^{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	25,5	7,878	2,368	5,510	5,571	4,069
2	„	7,887	2,409	5,478	5,577	4,021
3	„	7,536	2,146	5,390	5,328	3,893
4	27,1	7,960	2,130	5,830	5,628	4,555
5	„	8,091	2,283	5,808	5,723	4,520
6	?	8,000	2,217	5,783	5,657	4,480
Mittel						4,256

Flache Chloroform-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 1,4878$

$\sigma_2 = 1$

$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,2439$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K V^{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	28,9	4,891	1,341	3,550	3,458	3,073
2	„	4,614	1,325	3,289	3,263	2,638
3	32,1	5,170	1,383	3,787	3,656	3,497
4	(36)	4,935	1,485	3,450	3,490	2,902
5	„	4,825	1,353	3,472	3,411	2,941
Mittel						3,010

Es ist bei diesen und den folgenden Versuchen zu bemerken, daß die Flüssigkeiten im Augenblick des Zusammenbringens die größte Cohäsion zeigen, dann aber sich gegenseitig mischen¹⁾, also auch sich ähnlicher werden in der Nähe der Gränzschicht, und daß dadurch dann die Spannung α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche abnehmen muß, die ja 0 seyn würde, sobald die Flüssigkeiten 1 und 2

1) Nach Dupré (*théorie mécanique de la chaleur. Paris 1869, 8^o, p. 373*) soll die Diffusion zweier Flüssigkeiten allemal stattfinden, sobald $\alpha_1 + \alpha_2 < 2F'$ wo $2F' = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_{12}$ (l. c. p. 370). Nach diesen Angaben würden also zwei Flüssigkeiten diffundiren, sobald α_{12} die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Gränzfläche negativ wäre. Sie diffundiren aber nach meiner Erfahrung nicht bloß für $\alpha_{12} = 0$, sondern auch wenn α_{12} einen sehr merklichen, natürlich positiven, Werth hat.

dieselben wären. Aus den Versuchen geht auch diese Abnahme deutlich hervor.

Bleiben Schwefelkohlenstoff und Wasser längere Zeit in Berührung, so bildet sich an der Kuppe des Schwefelkohlenstoff-Tropfens eine Luftblase, die allmählig an Gröfse zunimmt.

Analoge Beobachtungen wurden an flachen Tropfen von Olivenöl, Terpenthinöl und Steinöl angestellt, die in ähnlicher Weise wie Luftblasen (vergl. §. 5) unter ein horizontales Planglas in Wasser gebracht wurden. Die beobachteten Werthe von Kk und $K - k$ sind negativ; der Kürze wegen jedoch die negativen Vorzeichen in der folgenden Zusammenstellung der Beobachtungen fortgelassen.

VII.

Flache Olivenöl-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 0,9136$ $\sigma_2 = 1$ $\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0,04318$						
No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm			mm		mgr
1	32,9			7,006		2,120
2	»	9,662	2,633	7,029	6,832	2,134
3	45,2	10,052	2,772	7,280	7,108	2,289
4	42,1	9,770	2,896	6,874	6,908	2,042
5	»	9,677	2,838	6,839	6,842	2,020
6	47,4	9,719	2,778	6,941	6,873	2,082
7	»	9,592	2,807	6,785	6,782	1,988
Mittel						2,096

Flache Terpenthinöl-Tropfen in Wasser.

$\sigma_1 = 0,8867$ $\sigma_2 = 1$ $\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0,05665$						
No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	16,5	6,276	1,764	4,512	4,438	1,150
2	»	6,12	1,76	4,36	4,328	1,074
3	?	6,128	1,602	4,526	4,334	1,157
4	18,7	6,368	1,479	4,889	4,503	1,350
5	»	6,279	1,538	4,741	4,440	1,270
6	»	6,295	1,685	4,610	4,451	1,200
7	17,5	6,080	1,545	4,535	3,832	1,162
8	12,9	5,62	1,35	4,27	3,974	1,030
9	23	6,40	1,79	4,61	4,526	1,200
Mittel						1,177

Flache Steinöl-Tropfen in Wasser.

$\sigma_2 = 0,7977$

$\sigma_1 = 1$

$\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0,1012$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K V^{\frac{1}{2}}$	α_{12}
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	21,6	7,735	2,155	5,580	5,470	3,147
2	»	7,98	2,060	5,920	5,643	3,542
3	26,1	8,312	1,650	6,662	5,878	4,382
4	»	8,180	1,683	6,497	5,785	4,267
Mittel						3,834

Auch aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß die Flüssigkeiten sich mischen und die Capillar-Constante α_{12} um so kleiner wird, je länger die Flüssigkeiten mit einander in Berührung sind.

Die Zahlen der Spalte $K V^{\frac{1}{2}}$ sind kleiner als die der Spalte $K - k$, woraus folgen würde, daß der Randwinkel θ_{12} nicht 0 war. Die mit Hülfe der Gleichungen 8 und 9 §. 3 berechneten Werthe dieses Randwinkels findet man in der letzten Spalte der Tabelle X §. 10 angegeben.

8.

Ich habe ferner die Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber mit anderen Flüssigkeiten gemessen.

Die in Tabelle VIII zusammengestellten Beobachtungen geschahen an flachen Quecksilbertropfen in einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, Wasser und Olivenöl, wie an flachen Tropfen von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in Wasser (§. 7). Für die Beobachtungen von flachen Quecksilbertropfen in Terpenthinöl und Steinöl wurde aus Spiegelglasplatten ein Trog mit gewöhnlichem Tischlerleim, für Beobachtungen in absolutem Alkohol mit reinem Paraffin zusammengesetzt.

Sollte der vertikale Abstand des horizontalen und vertikalen Oberflächenelementes an flachen Quecksilbertropfen auf einem horizontalen Planglas in einer Flüssigkeit gemessen werden, die sich in einem Becherglas befand, so wurde an

dem Kathetometer ein biegsamer dicker Kupferdraht befestigt mit einer vertikalen dünnen Nähnadel am Ende. Die Nähnadelspitze wurde dann der Tropfenkuppe oder der horizontalen Glasplatte bis zur Berührung genähert (wo sich dann Nähnadelspitze und Bild derselben berühren mußten) oder in gleiche Höhe mit dem vertikalen Meridian-Elemente des Tropfens gestellt. Die letztere Einstellung ist jedoch schwierig und ungenau.

Für Quecksilber und Schwefelkohlenstoff wurden die Bestimmungen No. 3 bis 7 in dieser Weise gemacht; für No. 3 bis 5 wurden die Werthe von $a_{1,2}$ aus $K - k$, für No. 6 und 7 aus $K \sqrt{\frac{1}{2}}$ erhalten, wobei der Randwinkel $= 180^\circ$ gesetzt wurde.

Ein anderer Theil der Beobachtungen geschah in folgender Weise. Eine 18^{mm},3 lange horizontale Glasröhre von 25^{mm},8 Durchmesser war an den Enden durch vertikale Plangläser geschlossen, die durch Schrauben gegen die eben geschliffene dicke Wandung der Glasröhre gedrückt wurden. Durch eine im oberen Theil der Röhre angebrachte Oeffnung wurde dieselbe zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, und auf dieß die Flüssigkeit gegossen, für deren gemeinschaftliche Gränze mit Quecksilber man die Capillar-Constante bestimmen wollte. Die Depression des Quecksilbers an dem von der specifisch leichteren Flüssigkeit benetzten vertikalen Planglase wurde mit dem Kathetometer gemessen, und diese war dann, den Randwinkel zu 180° angenommen, direct die oben (Gleichung 6 §. 3) mit $a_{1,2}$ bezeichnete Constante. Die Beobachtungen No. 1 und 2 für Schwefelkohlenstoff, No. 1 und 2 für Steinöl und No. 1 bis 3 für Chloroform und Quecksilber geschahen auf diese Weise.

Durch Neigen des Gefäßes und unmittelbar darauf folgende Beobachtung der Capillar-Depression an der vertikalen Glaswand suchte ich den Randwinkel $= 180^\circ$ zu machen. Läßt man die Flüssigkeiten längere Zeit mit der Glaswand in Berührung, so ist im Allgemeinen der spitze Randwinkel $\theta_{1,2} > 0^\circ$, wie sich z. B. aus den Beobachtungen an Terpenthinöl-Quecksilber ergibt (vergl. Tab. VIII), wo der Rand-

winkel $\theta_{1,2}$ aus den Bestimmungen der Tropfenhöhe K zu $47^{\circ} 2'$, aus der Depression an einem Planglas zu $11^{\circ} 54'$ gefunden wurde.

Für die Beobachtungen an flachen Quecksilbertropfen in Steinöl und Alkohol sind die Werthe $K \sqrt{\frac{1}{2}}$ zum Theil gröfser, als die zugehörigen Werthe $K - k$, so dafs ich dann

$$\theta_{1,2} = 180 - \omega_{1,2} = 0$$

gesetzt, und das Mittel aus den Bestimmungen

$$\alpha_{1,2} = (K - k)^2 \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \qquad \bar{\alpha}_{1,2} = \frac{K^2}{2} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \quad 14.$$

genommen habe.

VIII.

Flache Quecksilber-Tropfen in wässriger Lösung von unterschweflig-saurem Natron.

$$\sigma_1 = 13,543 \qquad \sigma_2 = 1,1248 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,209$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	$\alpha_{1,2}$
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	16,3	3,722	1,027	2,695	2,631	45,10
2	»	3,659	1,052	2,607	2,587	42,19
3	16,4	3,703	1,085	2,618	2,618	42,54
4	27,3	3,937	1,101	2,836	2,784	49,94
5	»	3,828	1,098	2,730	2,707	46,28
6	»	3,699	1,019	2,680	2,616	44,59
Mittel						45,107

Flache Quecksilber-Tropfen in Wasser.

$$\sigma_1 = 13,543 \qquad \sigma_2 = 1 \qquad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,271$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	$\alpha_{1,2}$
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	28,9	3,538	0,905	2,633	2,502	43,49
2	»	3,572	0,890	2,682	2,525	45,10
3	(30)	3,564	1,004	2,560	2,520	41,10
4	(30)	3,643	1,038	2,605	2,576	42,56
5	(30)	3,613	1,006	2,607	2,555	42,62
6	32,5	3,581	0,958	2,623	2,532	43,15
7	30	3,611	1,084	2,527	2,554	40,05
Mittel						42,58

Flache Quecksilber-Tropfen in Olivenöl.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 0,9136 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,315$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \cdot \sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}
		mm	mm	mm	mm	mgr
1	?	2,988	0,677	2,311	2,113	33,71
2	»	3,101	0,805	2,296	2,193	33,29
3	29mm	3,177	0,815	2,362	2,247	35,23
4	»	3,098	0,816	2,282	2,191	32,88
5	?	3,194	0,825	2,369	2,258	35,42
6	«	3,147	0,806	2,341	2,225	34,60
Mittel						34,19

Flache Quecksilber-Tropfen in Terpenthinöl.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 0,8867 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,328$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$KV\frac{1}{2}$	α_{12}	α_{12}	θ_{12}
1	30			1,967		24,49		
2	"	2,590	0,536	2,054	1,838	26,69	21,37	47° 38'
3	"	2,611	0,567	2,044	1,846	26,42	21,57	46 26
4	36,3	2,856	0,886	1,970	2,019	24,56	25,77	0
					Mittel	25,54		

Quecksilber - Terpenthinöl.

Depression an verticalem Planglas.

No.	$\bar{x} = a_{12} \sqrt{1 - \sin \theta_{12}}$	$\alpha_{12} (1 - \sin \theta_{12})$	θ_{12}
	mm	mgr	
1	1,811	20,75	10° 49'
2	1,787	20,20	12 4
3	1,782	20,09	12 19
4	1,787	20,20	12 3
		<u>20,31</u>	<u>11° 54'</u>

Flache Quecksilber-Tropfen in Steinöl.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 0,7977 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,373$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K\sqrt{\frac{1}{f}}$	α_{12}	$\bar{\alpha}$
1				^{mm} 2,145*		^{mgr} 29,32	
2	^{mm}	^{mm}	^{mm}	2,118*	^{mm}	28,59	^{mm}
3	38	3,016	1,006	2,01	2,133	25,74	28,99
4	"	2,990	1,005	1,985	2,114	25,11	28,49
5	(30)	3,026	0,806	2,220	2,140	31,42	29,18
6	"	3,088	0,841	2,247	2,184	32,18	30,39
							28,94

Flache Quecksilber-Tropfen in Alkohol.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 0,7906 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,376$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K V \sqrt{\frac{1}{2}}$	α_{12}	$\bar{\alpha}_{12}$
	mm			mm			
1	(30)	mm	mm	2,443		38,05	
2	»	3,698	1,124	2,574	2,615	42,24	43,60
3	»	3,579	1,157	2,422	2,531	37,40	40,84
4	25,6	3,562	1,065	2,497	2,519	39,75	40,42
5				2,553		41,64	
6				2,580		42,43	
Mittel							40,708

Quecksilber und Schwefelkohlenstoff.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 1,2678 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,137$$

No.	a_{12}	α_{12}
	mm	mgr
1	2,550	39,90
2	2,580	40,85
3	2,439	36,51
4	2,543	39,68
5	2,370	34,46
6	2,491	38,09
7	2,432	36,31
Mittel		37,97

Quecksilber und Chloroform.

$$\sigma_1 = 13,543 \quad \sigma_2 = 1,4878 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,027$$

No.	a_{12}	α_{12}
	mm	mgr
1	2,618	41,29
2	2,598	40,69
3	2,586	40,29
Mittel		40,71

9.

Bei flachen Olivenöl-Tropfen in absolutem Alkohol wurden die Beobachtungen ähnlich wie bei Quecksilbertropfen in derselben Flüssigkeit angestellt, und gaben folgende Resultate.

IX.

Flache Olivenöl-Tropfen in Alkohol.

$$\sigma_1 = 0,9136 \quad \sigma_2 = 0,7906 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,0615$$

No.	$2r$	K	k	$K - k$	$K \sqrt{\frac{1}{2}}$	α
	mm	mm	mm	mm	mm	mgr
1	27,1	2,149	0,289	1,860	1,519	0,213
2	"	2,211	0,251	1,960	1,563	0,236
3	28,1	2,314	0,339	1,975	1,636	0,240
4	"	2,329	0,457	1,872	1,647	0,215
Mittel						0,226

Wegen der Plateau'schen Untersuchungen hat auch die Capillar-Constante an der gemeinschaftlichen Oberfläche von Olivenöl und wässrigem Alkohol von nahezu gleichem spec. Gewicht Interesse.

Ich bestimmte an einem Glas, das ein Jahr oder länger ruhig mit den Flüssigkeiten gestanden und in welchem der wässrige Alkohol ein größeres specifisches Gewicht als das Olivenöl bekommen hatte, die Depression \bar{z} des Olivenöls an der vertikalen Cylinderfläche von 90^{mm} Durchmesser. Dieselbe war 14^{mm} an einer Stelle, wo dem reflectirten Lichte zufolge der Randwinkel 180° betrug, so daß man hat

Olivenöl — Wässriger Alkohol (Plateau'sche Flüssigkeit)

$$\sigma_1 = 0,91599 \quad \sigma_2 = 0,92307 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,003538$$

$$\bar{z} = \alpha_{1,2}$$

$$14^{\text{mm}}$$

$$\alpha_{1,2}$$

$$0^{\text{mgr}}, 6934.$$

10.

Die Versuchs-Resultate der drei vorhergehenden Paragraphen finden sich in der folgenden Tabelle X zusammengestellt. Der Uebersicht wegen sind gleichzeitig die Capillar-Constanten α_1 und α_2 der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 neben der Capillar-Constante $\alpha_{1,2}$ der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten angegeben.

Man erkennt sofort, daß die Relation $\alpha_{1,2} = \alpha_1 - \alpha_2$

nicht erfüllt ist (vergl. §. 2), daß $\alpha_{1,2}$ stets kleiner, wie die grössere Capillar-Constante der freien Oberfläche einer Flüssigkeit ist, aber auch kleiner seyn kann, als die kleinere der Constanten α_1 oder α_2 . Das letztere ist z. B. der Fall für Terpenthinöl, Olivenöl oder Steinöl und Wasser.

Ein Einfluß der specifischen Gewichte auf den Werth von $\alpha_{1,2}$ ist aus diesen Beobachtungen nicht ersichtlich, wenn auch die gemeinschaftliche Oberfläche des Quecksilbers gegen andere Flüssigkeiten eine grössere Capillar-Constante zeigt, als die gemeinschaftliche Oberfläche anderer specifisch leichteren Flüssigkeiten, wie das auch bei dem grösseren specifischen Gewicht des Quecksilbers und der grösseren Masse der sich gegenseitig anziehenden Theilchen zu erwarten war.

Die für Quecksilber und Chlorwasserstoffsäure aufgeführte Constante $\alpha_{1,2}$ ist aus früheren ¹⁾ Beobachtungen der Tropfenhöhe $K = 3^{\text{mm}},514$ berechnet, indem $\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,22$ und der Randwinkel $\omega_{1,2} = 180^\circ$ angenommen wurde.

Die Betrachtungen des §. 5 lassen sich ebenso wie die Gleichungen 11 und 12 direct auf die hier besprochenen Beobachtungen anwenden, sobald man statt $\frac{\sigma}{2}$ die halbe Differenz der specifischen Gewichte oder $\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$ einführt. •

In der folgenden Zusammenstellung sind die Werthe von $\bar{\alpha}_{1,2}$ mit Hülfe der Gleichung 12, die Werthe von $\theta_{1,2}$ mit Hülfe der Gleichung 13 und dem Mittelwerth $\alpha_{1,2}$, wie er aus den Beobachtungen von $\bar{K} - k$ gefunden wurde, berechnet aufgeführt.

Für eine Reihe von Substanzen liegt der Randwinkel $\theta_{1,2}$ zwischen θ_1 und θ_2 . Für die anderen Substanzen, Steinöl — Wasser ausgenommen, ist er kleiner als beide.

Ich muß jedoch bemerken, daß man auf die hier nur beiläufig gefundenen Werthe von $\theta_{1,2}$ oder θ_1 und θ_2 nicht zu großes Gewicht legen darf, da die Werthe $\alpha_{1,2}$ und $\bar{\alpha}_{1,2}$, wie ich bei einer anderen Gelegenheit noch näher erörtern werde, auch aus anderen Gründen, als bisher hier angenom-

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 39. 1858.

men wurde, verschieden ausfallen können. Der für θ_{12} bei Olivenöl-Alkohol angegebene Werth ist übrigens zu groß, wie eine einfache Betrachtung des Tropfens lehrte, und es wird eine directe Bestimmung von θ_1 , θ_2 und θ_{12} immer einer indirecten vorzuziehen seyn.

X.

Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten bei mittlerer Temperatur (20° C.).

No.	Substanz	σ_1	σ_2	$\pm \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$	α_1	α_2	α_{12}	$\bar{\alpha}_{12}$	θ_1	θ_2	θ_{12}
1	Quecksilber — unterschweflgs. Natron	13,543	1,1248	6,209	55,03	7,903	45,11	44,73	51° 8'	23° 20'	10° 42'
2	Quecksilber — Wasser	"	1	6,271	55,03	8,253	42,58	40,40	51° 8'	25° 32'	26° 8'
3	Quecksilber — Alkohol	"	0,7906	6,376	55,03	2,599	40,71	40,71	51° 8'	25° 12'	0
4	Quecksilber — Chloroform	"	1,4878	6,027	55,03	3,120	40,71	40,71			0
5	Quecksilber — Chlorwasserstoffsäure	"	(1,1)	6,22	55,03	(7,15)	38,41	38,41			0
6	Quecksilber — Schwefelkohlenstoff.	"	1,2687	6,137	55,03	3,274	37,97	37,97	51° 8'	32° 16'	0
7	Quecksilber — Olivenöl	"	0,9136	6,315	55,03	3,760	34,19	30,67	51° 8'	21° 50'	47° 2'
8	Quecksilber — Steinöl	"	0,7977	6,373	55,03	3,233	28,94	28,94	51° 8'	36° 20'	0
9	Quecksilber — Terpenthinöl	"	0,8867	6,328	55,03	3,030	25,54	(21,47)	51° 8'	37° 44'	47° 2'
10	Schwefelkohlenstoff — Wasser	1,2687	1	0,1343	3,274	8,253	4,256	4,183	32° 16'	25° 32'	13° 8'
11	Steinöl — Wasser	0,7977	"	0,1012	3,233	8,253	3,834	3,277	36° 20'	25° 32'	42° 46'
12	Chloroform — Wasser	1,4878	"	0,2439	3,120	8,253	3,010	2,915			
13	Olivenöl — Wasser	0,9136	"	0,0432	3,760	8,253	2,096	2,050	21° 50'	25° 32'	17°
14	Terpenthinöl — Wasser	0,8867	"	0,0566	3,033	8,253	1,177	1,054	37° 44'	25° 32'	37° 44'
15	Olivenöl — wässriger Alkohol	0,9136	0,9231	0,0035	3,760	(2,907)	0,693				
16	Olivenöl — Alkohol	0,9136	0,7906	0,0615	3,760	2,599	0,226	0,156	21° 50'	25° 12'	87° 48'

Es mag hier noch erwähnt werden, daß für Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniß mischbar sind, $\alpha_{1,2} = 0$ ist, so für *Wasser — wässrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron, Wasser — Alkohol, Terpenthinöl — Alkohol, Terpenthinöl — Olivenöl, Terpenthinöl — Schwefelkohlenstoff*.

Wird die Flüssigkeit 1 identisch mit der Flüssigkeit 2, so ist natürlich $\alpha_{1,2}$ auch $= 0$.

Die Capillar Constante $\alpha_{1,2}$ mißt die Oberflächen-Spannung der Flüssigkeit 1 an der gemeinschaftlichen Gränzfläche ebensoviel, wie die Oberflächen-Spannung der Flüssigkeit 2 in der Nähe der gemeinschaftlichen Gränze.

II.

Flache Tropfen oder Blasen mit heterogenen Flüssigkeiten überzogen.

11.

Bringt man auf einen flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 von großem Durchmesser $2r$, der sich auf einem horizontalen Planglas in einer Flüssigkeit 2 befindet, einen kleinen Tropfen einer anderen Flüssigkeit 3, und dieser kleine Flüssigkeits-Tropfen 3 breitet sich auf der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 aus¹⁾, so überzieht er diese mit einer dünnen Schicht oder Haut von äußerst kleiner Dicke. Man kann dann annehmen, daß die Gestalt der gemeinschaftlichen Oberfläche von Flüssigkeit 1 und 3 dieselbe, wie die der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 2 und 3 ist.

Unter dieser Voraussetzung werden auch noch die Gleichungen des §. 3 Gültigkeit haben, sobald man darin $\alpha_{1,3} + \alpha_{3,2}$ statt der Constante $\alpha_{1,2}$ einführt. Es ist

$$\alpha = a^2 \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = \alpha_{1,3} + \alpha_{3,2} \quad . \quad . \quad 5a.$$

$$K - k = a \quad . \quad . \quad . \quad 8a.$$

$$K = a \sqrt{1 - \cos \omega} \quad . \quad . \quad . \quad 9a.$$

1) Ueber die Bedingungen, unter denen die Ausbreitung erfolgt, vergleiche man den Abschnitt V §. 24 bis 32.

XI.

Flache Luftblasen in Wasser ($\frac{\sigma_2}{2} = 0,5$)

No.	Substanz 3.	2r	K	k	K - k	$KV^{\frac{1}{2}}$	α	$\bar{\alpha}$	α ber. = $\alpha_3 + \alpha_{32}$
1	Schwefelkohlenstoff	mm 28,6	mm 5,332	mm 1,450	mm 3,902	mm 3,770	mm 7,61	mm 7,11	mm 7,531
2	Olivenöl	30,7	4,901	1,362	3,539	3,465	6,26	6,00	} 5,856
3	»	100	4,762	1,362	3,400	3,367	5,78	5,67	
4	Terpenthinöl	20	3,803	1,000	2,803	2,689	3,920	3,615	} 4,210
5	»	20,8	3,808	0,939	2,869	2,693	4,115	3,625	
6	Steinöl	28,6	5,310	1,558	3,752	3,755	7,035	7,05	7,067

30

Flache Luftblasen in Olivenöl ($\frac{\sigma_2}{2} = 0,4568$)

No.	Substanz 3.	2r	K	k	K - k	$KV^{\frac{1}{2}}$	α	$\bar{\alpha}$	α ber. = $\alpha_3 + \alpha_{32}$
1	Absolut. Alkohol	?	mm 3,770	mm 0,923	mm 2,847	mm 2,666	mm 3,204	mm 2,808	} 2,825
2	»	?	3,701	0,921	2,780	2,617	3,054	2,707	
3	»	?	3,534	0,830	2,704	2,499	2,890	2,469	

Die berechneten Werthe von $\alpha_3 + \alpha_{32}$ zeigen mit den beobachteten Werthen von α und $\bar{\alpha}$ eine Uebereinstimmung, die eine vollkommene Bestätigung der theoretischen Betrachtungen genannt werden kann. Die kleine Abweichung bei $\bar{\alpha}$ für Terpenthinöl erklärt sich daraus, daß der Randwinkel ω nicht 180° gewesen ist.

Bei den Versuchen an Luftblasen in Olivenöl verdrängte der aufgebraute Alkohol das Oel sehr bald von dem horizontalen Planglas, die Luftblase änderte ihre Gestalt sehr bedeutend, das vertikale Meridianelement k verschwand, die Luftblase breitete sich bis zum Rande des aufgelegten horizontalen Planglases (vergl. §. 5) aus, und entwich in die Atmosphäre.

Es mag hier noch bemerkt werden, daß schon ganz dünne Schichten der Flüssigkeit 3, die auf der Luftblase Newton'sche Farbenringe zeigten, genügen, um die Gestaltsänderung der Luftblase hervorzubringen. Waren die aufgebrauchten Spuren der Flüssigkeit 3 noch geringer, so daß man sie auf andere Weise kaum würde nachweisen können, so trat doch noch eine sehr merkbare, wiewohl kleinere Gestaltsänderung der Luftblase ein. Die Dicke der aufgebrauchten Schicht der Flüssigkeit 3 ist in letzterem Falle kleiner als $2l$, oder die doppelte Entfernung, in der die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind¹⁾.

Die Gestaltsänderung ist natürlich um so merklicher, je mehr α_2 und $\alpha = \alpha_3 + \alpha_{32}$ von einander verschieden sind, besonders auffallend also bei Terpenthinöl und Olivenöl.

1) Ich will bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, daß ich in einer Mittheilung über die GröÙe von l (Gött. Nachr. 1869, S. 217 Pogg. Ann. Bd. 137, S. 403, 1869) ein Versehen begangen habe, wenn ich sagte, eine dünne Flüssigkeitslamelle könne nach der Ansicht des Hrn. Plateau nicht mehr bestehen, sobald ihre Dicke $< 2l$ wird. Die von mir angeführten Versuche (*Plateau, rech. exp. etc. 5^e sér. Mém. d. Brux. t. XXXIII. p. 44. 1861*) schienen mir für diese Annahme zu sprechen, während Hr. Plateau nur den capillaren Druck einer gekrümmten Flüssigkeitslamelle von der Dicke D derselben abhängig annimmt, sobald $D < 2l$ (Vergl. *Plateau, rech. exp. 2^e sér. Mém. d. Brux. t. XVI. p. 35, 1847*).

Legt man flache Tropfen von Wasser oder Olivenöl auf eine mit Lycopodium-Pulver bestäubte horizontale Glasplatte, so haben diese dieselbe (umgekehrte) Gestalt, wie eine Luftblase von gleichem Volumen in diesen Flüssigkeiten, und würde man α_2 in ähnlicher Weise aus $K - k$ wie bei Luftblasen bestimmen können. Dasselbe gilt von den großen Wassertropfen, die der Thau in der Vertiefung gewisser Blätter, z. B. bei Kohlpflanzen bildet.

Bringt man auf solche flache Wassertropfen eine Spur Oliven- oder Terpenthinöl, oder auf einen flachen Olivenöls-Tropfen eine Spur Terpenthinöl, so sieht man auch sofort den Tropfen niedriger und breiter werden, also eine Gestaltsänderung wie bei Luftblasen.

Bei der Schwierigkeit flache Tropfen von grossem Durchmesser von Wasser und Oel auf Glasplatten zu erhalten, habe ich darauf verzichtet, Messungen über diese Gestaltsänderungen anzustellen.

13.

Bringt man auf die Oberfläche von flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 in Luft eine kleine Menge einer Flüssigkeit 3, die sich auf dieser Oberfläche ausbreitet, so ist in den Gleichungen 5a bis 14a des §. 11

$$\sigma_2 = 0 \quad \alpha_{32} = \alpha_3$$

zu setzen.

Auf flache Quecksilber-Tropfen in Luft wurden kleine Tröpfchen von Wasser, Olivenöl, Terpenthinöl gebracht. Sobald sich diese auf der Quecksilber-Oberfläche ausbreiten, sieht man die Tropfen niedriger und breiter werden.

In der folgenden Tabelle sind einige Beobachtungen zusammengestellt.

XII.

Flache Quecksilbertropfen in Luft ($\frac{\sigma_1}{2} = 6,771$)

No.	Substanz β	$2r$	K	k	$K - k$	α	$\alpha \text{ ber. } = \alpha_{13} + \alpha_3$
		mm	mm	mm	mm	mgr	mgr
1	Wasser	20	3,529	0,830	2,699	49,33	50,83
2	Olivenöl	32	3,117	0,770	2,347	37,30	37,95
3	"	38,2	3,164	0,796	2,368	37,96	
4	"	45,5	3,125	0,755	2,370	38,03	
5	Terpenthinöl	20	2,891	0,811	2,080	29,30	28,57
6	"	30,2	2,944	0,869	2,075	29,16	
7	"	"	2,905	0,875	2,030	27,90	
8	"	34	2,837	0,687	2,150	31,30	

Die beobachteten Werthe von α stimmen mit den aus α_3 und α_{13} nach Tab. X §. 10 berechneten überein, und bestätigen somit die Theorie.

Es ist jedoch zu bemerken, daß nicht alle Beobachtungen dieses Resultat geben, und das man bei Wasser, welches auf das Quecksilber gebracht wird, α oft kleiner, bei Terpenthinöl auf Quecksilber gebracht, α oft größer findet, als es die Theorie erwarten läßt.

Der Grund dieser Abweichung ist hauptsächlich in der Adsorption von Dämpfen zu suchen, die sich aus der Atmosphäre auf der Quecksilber-Oberfläche, sobald diese entstanden ist, condensiren. Da nun für die von mir untersuchten Flüssigkeiten, die in Dampfform in der Atmosphäre des Beobachtungsraumes vorkommen konnten,

$$\alpha_1 > \alpha_{13} + \alpha_3$$

war, so beobachtete ich bei dem Vorgange der Adsorption eine Aenderung der Tropfen-Gestalt, K und $K - k$ wurden kleiner.

Diese Dampf-Condensation tritt, wie ich schon früher ¹⁾ nachzuweisen versucht habe, auch an der Oberfläche fester Metalle und fester Körper überhaupt auf und ist auch bei anderen physikalischen Erscheinungen, wie z. B. bei Versuchen über Wärmestrahlung, unter Umständen eine erheb-

1) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 326. 1859.

liche Fehlerquelle, wo sie Magnus ¹⁾ mit dem Namen Vaporhäsion bezeichnet hat.

Eine an der Oberfläche des Quecksilbers condensirte Luftschicht mag einen ähnlichen Einfluß, wie eine dünne Flüssigkeitsschicht haben.

In diesen Oberflächen-Condensationen ist der Grund der Abnahme der Capillar-Constante zu suchen, die ich selbst noch an flachen Quecksilber-Tropfen beobachtet habe, die erst im luftleeren Raume entstanden ²⁾, da selbst dieser luftleere Raum, wie ich auch damals ausdrücklich bemerkt habe ³⁾, noch Fettdämpfe enthält.

Die Verdichtung der Dämpfe an der Quecksilber-Oberfläche scheint dabei mit ziemlicher Schnelligkeit vor sich zu gehen, und findet man in Räumen, die Terpenthinöldampf enthalten, K und $K - k$ ungewöhnlich klein. Ebenso sind Steinöl-Dampf und selbst das Fett der Haare und des Körpers von merklichem Einfluß auf die Gestalt der Quecksilber-Tropfen.

Es kann daher leicht kommen, daß man die Flüssigkeit 3 auf einen Quecksilber-Tropfen bringt, der schon mit einer äußerst dünnen Schicht einer Flüssigkeit 4 überzogen ist, und dann wird

$$\alpha = \alpha_{14} + \alpha_{43} + \alpha_3$$

seyn. Je nachdem nun dieser Werth größer oder kleiner als $\alpha_{13} + \alpha_3$ ist, kann man α durch die Beobachtung größer oder kleiner finden, als es die Theorie des §. 11 verlangt. Da bei den in Tabelle X §. 10 aufgeführten Flüssigkeiten für Quecksilber und Wasser als Substanzen 1 und 3 der Werth $\alpha_{13} + \alpha_3$ sehr groß, dagegen für Quecksilber und Terpenthinöl sehr klein ist, so muß bei Wasser, das als Substanz 3 auf scheinbar reine Quecksilberflächen gebracht wird, α zu klein und bei Terpenthinöl als Substanz 3 α zu groß gefunden werden. Außerdem hängen α_{14} und α_{43} von der größeren oder geringeren Lamellendicke der Substanz 4 ab, die oft kleiner

1) Pogg. Ann. Bd. 130, S. 207. 1867.

2) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 33. 1858.

3) *Ib.* S. 43.

als der doppelte Radius der Wirkungssphäre ist, und sich der Beurtheilung vollkommen entzieht, so dass die Differenz der beobachteten und berechneten Werthe bald gröfser, bald kleiner ausfallen mufs. (Vergl. §. 27.)

Der Versuch bestätigt alle diese Schlüsse in oft sehr unerwünschter Weise, da die Gestalt von Quecksilbertropfen in freier Luft oft von Spuren einer Flüssigkeit verändert wird, die man gar nicht in der Atmosphäre vermuthet.

Beim Aufbringen von Steinöl auf flache Quecksilbertropfen habe ich ebenfalls bei den vier von mir angestellten Versuchen α stets gröfser gefunden, als die Theorie nach den Bestimmungen der Tabelle X für $\alpha_{1s} + \alpha_3$ erwarten liefs.

Der Einfluss der von der freien Tropfenoberfläche adsorbirten oder condensirten Dämpfe tritt bei Tropfen in freier Luft natürlich viel deutlicher hervor als bei den im vorigen §. beschriebenen Versuchen an Luftblasen, die von der sie umgebenden Flüssigkeit vor Verunreinigungen geschützt sind.

14.

Statt eine Flüssigkeit 3 auf die freie von Luft begränzte Oberfläche einer Flüssigkeit 1 oder 2 zu bringen, kann man sie auch auf die gemeinschaftliche Oberfläche zweier Flüssigkeiten 1 und 2 bringen, wie schon als allgemeinster Fall in den theoretischen Betrachtungen des §. 11 vorausgesetzt wurde.

Auf flache Olivenöl- oder Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser, die nach dem §. 7 beschriebenen Verfahren erhalten waren, wurde Terpenthinöl, auf flache Quecksilbertropfen in Wasser wurde Olivenöl, Terpenthinöl oder Steinöl gebracht.

XIII.

Flache Tropfen mehrerer Flüssigkeiten übereinander

No.	Substanz 3.	$2r$	K	k	$K - k$	$KV^{\frac{1}{3}}$	α	$\bar{\alpha}$	$\alpha \text{ ber.} = \alpha_{13} + \alpha_{32}$
-----	-------------	------	-----	-----	---------	--------------------	----------	----------------	---

Flache Olivenöl-Tropfen in Wasser ($\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} = 0,432$)

1	Terpenthinöl	47,4	8,877	2,360	6,517	6,276	1,835	1,702	1,177
2	"	36,6	8,972	2,570	6,402	6,345	1,770	1,739	

Flache Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser ($\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,1343$)

3	Terpenthinöl	27,1	7,526	2,256	5,270	5,321	3,721	3,803	1,177
---	--------------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Flache Quecksilber-Tropfen in Wasser ($\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 6,271$)

4	Olivenöl	28,9	3,446	0,885	2,561	2,437	41,31	37,26	36,29
5	Terpenthinöl	30	3,192	0,984	2,208	2,257	30,58	31,96	
6	"	30	3,276	1,010	2,266	2,316	32,21	33,65	27,72
7	"	30	3,122	0,905	2,217	2,208	30,83	30,58	
8	"	"	3,286	0,942	2,344	2,324	34,45	33,87	
9	Steinöl	"	3,560	1,098	2,462	2,517	38,02	39,74	32,77
10	"	36,1	3,501	0,849	2,652	2,476	44,10	38,44	

Die vorstehend zusammengestellten Versuche zeigen auf den ersten Blick keine befriedigende Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung.

Dieser Mangel an Uebereinstimmung liegt in der Schwierigkeit, die im Schnittpunkte P der gemeinschaftlichen Oberflächen vorhandenen Massen genügend zu berücksichtigen. Für die Wirkung der Oberflächenspannung α_{23} an der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 2 und 3 wurden nur Theilchen der Flüssigkeiten 2 und 3 betrachtet, der Einfluss der in P gleichfalls vorhandenen Theilchen der Flüssigkeit 1 ganz vernachlässigt. Der Fehler ist um so größer, je größer die Masse dieser Flüssigkeitstheilchen, je größer die Dichtigkeit der Flüssigkeit 1 ist. Ebenso wurden bei der Wirkung der Kräfte α_{12} und α_{31} die im Punkte P befindlichen Massenthelchen der Flüssigkeit 3 resp. 2 vernachlässigt.

Diese Schwierigkeit ist um so größer, als die Dichtigkeit der Flüssigkeiten 2 und 3, die sich im Punkte P berühren innerhalb einer Entfernung von P , die kleiner als der Radius der Wirkungssphäre ist, sehr wohl durch die Gegenwart eines Theilchens der Flüssigkeit 3 modificirt seyn kann.

Die Flüssigkeitstheilchen an der Oberfläche besitzen ganz andere Eigenschaften, als im Innern einer Flüssigkeit, und zwar verschiedene Eigenschaften, je nach der Beschaffenheit des Körpers, an welchen die Flüssigkeit gränzt. Poisson ¹⁾ denkt sich die Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche verdichtet (*un état particulier de compression du liquide*), doch möchte ich unter Umständen, z. B. in der freien Oberfläche, auch eine negative Verdichtung oder eine Ausdehnung annehmen ²⁾.

Bei den Versuchen des vorigen Paragraphen modificirte Luft als Flüssigkeit 2 in der Nähe des Punktes P die Gröfse α_{13} unmerklich, da beobachtete und berechnete Werthe der in Tab. XI und XII mit α bezeichneten Gröfse nahezu übereinstimmen.

1) *Mém. d. l'inst. IX, p. 78. 1826.*

2) *Pogg. Ann. Bd. 108, S. 326. 1859.*

Hat aber die Flüssigkeit 3 grössere Dichtigkeit, so wird die im Punkte P wirksame Masse einen merklichen Einfluss bekommen, die im Punkte P wirkenden Kräfte üben einen größeren Zug aus, als die durch die Beobachtungen des vorigen Abschnitts gefundenen Zahlen ausdrücken, die Grösse α wird bei diesen Bestimmungen zu groß gefunden. Besonders bei den Quecksilbertropfen tritt dieser Unterschied von Theorie und Beobachtung hervor.

Terpenthinöl auf Schwefelkohlenstoff gebracht, scheint von diesem schnell aufgelöst zu werden, denn die dadurch bewirkte Gestaltsänderung des Schwefelkohlenstoff-Tropfens in Wasser ist nur unbedeutend.

Bei Olivenöl und Terpenthinöl geht die Mischung langsamer vor sich, so dass hier im ersten Augenblick die Gestalt des Olivenöltropfens viel stärker verändert wird, und sich nahezu so verhält, als wäre derselbe mit Terpenthinöl überzogen.

Für die durch Gegenwart eines Körpers 1 bedingte Dichtigkeitsänderung einer Flüssigkeit 2 oder 3 in der Nähe des gemeinschaftlichen Berührungspunktes P sprechen noch andere Umstände.

Der Versuch lehrt (vergl. §. 18), dass ein mit einer Flüssigkeit 2 benetzter Körper die Flüssigkeitstheilchen an seiner Oberfläche festhält, so dass sich die an der Oberfläche einer Substanz 1 haftende oder adsorbierte Flüssigkeitsschicht nur schwer von derselben entfernen lässt. Dabei kann die Substanz 1 ein fester Körper oder eine Flüssigkeit seyn. Ich werde später noch mehrfach auf dies Verhalten von adsorbierten Flüssigkeitsschichten aufmerksam zu machen haben, und es mag auch in den hier (§. 14) beschriebenen Versuchen die adsorbierte (verdichtete?) Wasserschicht die Verunreinigung oder Mischung der aufgetragenen Substanz 3 mit Wasser begünstigt haben.

Jedenfalls ist es wahrscheinlich, dass bei der Ausbreitung der Flüssigkeit 2 auf der gemeinschaftlichen Oberfläche von Flüssigkeit 1 und 2, wo alle Punkte dieser Fläche nach und

nach Schnittpunkte P der drei gemeinschaftlichen Flüssigkeits-Oberflächen geworden sind, die Dichtigkeit der Flüssigkeit 3 in anderer Weise modificirt worden ist, als wenn sich dieselbe Flüssigkeit an der freien (von Luft begrenzten) Oberfläche von 1 oder 2 ausgebreitet hätte.

Ohne Kenntniss dieser Dichtigkeitsänderung und des Einflusses derselben auf die Gröfse der Capillar-Constanten oder Oberflächen-Spannung läfst sich natürlich auch kein mathematischer Ausdruck für die Gestalt der Flüssigkeitstropfen bei den in diesem §. beschriebenen Versuchen aufstellen.

Uebrigens will ich hier noch ausdrücklich bemerken, dafs die Flüssigkeiten nicht vollkommen beweglich sind, wie es bei den theoretischen Betrachtungen vorausgesetzt wurde, dafs also die Bewegung der Flüssigkeits-Theilchen gegeneinander durch eine gewisse Reibung gehindert ist. Es wäre daher möglich, dafs die Flüssigkeit 3 auf einer sehr dünnen an der Oberfläche der Flüssigkeit 1 adsorbirten Schicht der Flüssigkeit 2 sich ausbreitete, und dadurch die erwähnte Verschiedenheit von Theorie und Erfahrung bedingte. (Vgl. §. 18 und 27.)

III.

Capillare Steighöhen in untergetauchten Röhren.

15.

Der bekannteste Versuch der Capillarität ist wohl das Ansteigen von Flüssigkeiten in Röhren, die mit Luft gefüllt in eine Flüssigkeit 1 eingetaucht werden.

Die Flüssigkeit 1 erhebt sich dann über das horizontale Flüssigkeits-Niveau, d. h. die freie ebene Oberfläche der Flüssigkeit 1, bis zu einer mittleren Steighöhe (vergl. §. 4)

$$h = \frac{2}{\sigma} \frac{\alpha \cdot \cos \omega}{r},$$

wo α die Capillar-Constante der freien Oberfläche, σ das Spec.-Gew. der Flüssigkeit, ω der Randwinkel und r der Röhren-Radius ist.

Man kann nun aber die über dem capillaren Meniskus

und der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit 1 befindliche Luft durch eine Flüssigkeit 2 ersetzen, die auch noch das obere Ende der vertikalen Capillarröhre bedeckt. Man beobachtet dann je nachdem der Randwinkel $\omega_{12} <$ oder $> 90^\circ$ ist, ein Ansteigen oder Sinken des Flüssigkeitsmeniskus der gemeinschaftlichen Gränze der Flüssigkeiten 1 und 2 in der Capillarröhre über oder unter die Horizontal-Ebene, in der die Flüssigkeiten 1 und 2 sich außerhalb der Capillarröhre in dem sie enthaltenden weiteren Gefäße berühren.

Obwohl Laplace ¹⁾ diesen Fall theoretisch behandelt hat, so sind doch meines Wissens keine Versuche in dieser Beziehung bisher angestellt worden.

Nach den im §. 1 angegebenen Hauptsätzen muß das von dem capillaren Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche getragene Flüssigkeitsgewicht gleich der Röhrenperipherie multiplicirt mit $\alpha_{12} \cos \omega_{12}$ seyn. Nennt man also h_{12} die mittlere Steighöhe des capillaren Meniskus über die ebene Gränze der Flüssigkeiten 1 und 2 mit den specifischen Gewichten σ_1 und σ_2 in einer vertikalen Röhre vom Radius r , so ist

$$(\sigma_1 - \sigma_2) h_{12} \cdot r^2 \pi = 2r\pi \cdot \alpha_{12} \cdot \cos \omega_{12}$$

$$h_{12} = \frac{2}{\sigma_1 - \sigma_2} \cdot \frac{\alpha_{12} \cos \omega_{12}}{r} \quad . \quad . \quad . \quad 15.$$

Ist die Röhre nicht vollkommen cylindrisch, so ist r der Röhren-Radius an der Stelle, wo der capillare Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche die feste Wand der Capillarröhre schneidet.

Natürlich kann in dem Falle, daß $\omega_{12} > 90^\circ$ ist, diese mittlere Steighöhe h_{12} auch negativ werden; es findet dann eine Depression statt. Für den Fall, daß der Randwinkel bekannt, also z. B. $\omega_{12} = 0$ oder 180° ist, läßt sich aus der Gleichung 15 die Capillar-Constante α_{12} der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten berechnen.

1) Laplace, *supplément au liv. X de la méc. cél. Oeuvres t. IV*, p. 491.

Die Versuche wurden an *Wasser* und *Terpenthinöl* in der Weise angestellt, daß in einen Glaszylinder von 40^{mm} Durchmesser und 250^{mm} Höhe etwas Wasser als Flüssigkeit 1 und auf dieses vorsichtig durch Herablaufen an der Wand des Glaszylinders Terpenthinöl als Flüssigkeit 2 gegossen wurde. Da ein Ansteigen des capillaren Meniskus zu erwarten war, wurde die Höhe der Terpenthinölsäule bedeutend größer, als die der Wasserschicht gewählt.

Vor der Glasbläserlampe wurden aus einer möglichst gereinigten dickeren Glasröhre Glasfäden von passender Weite gezogen. In dem so hergestellten, beiderseitig offenen Capillarrohr liefs ich eine Wassersäule aufsteigen und schmolz das obere Ende der Röhre zu, so daß dieselbe fast ganz mit Wasser gefüllt war. Der Glasfaden wurde mit dem zugeschmolzenen Ende durch zwei Kautschuckringe geschoben und so auf einem reinen Spiegelglasstreifen von 10^{mm} Breite und 300^{mm} Länge befestigt, der eine eingezätzte Millimetertheilung trug. Auf dem oberen Ende des Glasfadens wurde unterhalb des oberen Endes der Wassersäule mit dem Glasmesser ein Feilstrich gemacht, Spiegelglasstreifen und Capillarrohre in den Glaszylinder getaucht, so daß der Feilstrich in Terpenthinöl, das untere offene Ende des Glasfadens in Wasser stand. Wurde jetzt die Spitze des Glasfadens an dem Feilstrich unter Terpenthinöl abgebrochen, so sank das Wasser in dem Capillarrohr, Terpenthinöl drang nach, und der nach oben concave Meniskus sank bis zu einer Höhe $h_{1,2}$ über der horizontalen Gränzschrift von Wasser und Terpenthinöl, die mit einem horizontalen Fernrohr an der vertikalen Millimetertheilung abgelesen wurde. Das Glasrohr wurde an der Stelle, wo sich der capillare Meniskus befunden hatte, mit dem Glasmesser durchgeschnitten und der innere Durchmesser $2r$ der Schnittfläche in der § 4 beschriebenen Weise mit Mikroskop und Ocular-Mikrometer gemessen.

Die unter No. 1 und 2 in Tabelle XIV aufgeführten Versuche wurden in der beschriebenen Weise angestellt; bei No. 3 war der Versuch in sofern verschieden, als das

Capillarrohr, nicht mit Wasser, sondern mit Terpenthinöl gefüllt, mit dem oberen Ende unter Terpenthinöl, mit dem unteren unter Wasser getaucht wurde. Beim Abbrechen des oberen Endes unter Terpenthinöl stieg dann das Wasser von unten in dem Capillarrohr in die Höhe, dessen Wände von Terpenthinöl benetzt waren. Der capillare Meniskus bewegte sich also bei Herstellung der Gleichgewichtslage in No. 3 aufwärts in einer mit Terpenthinöl benetzten Röhre, bei No. 1 und 2 abwärts in einer mit Wasser benetzten Röhre.

XIV.

Steighöhe in untergetauchten Capillarröhren

Wasser — Terpenthinöl

$\sigma_1 = 1$

$\sigma_2 = 0,8867$

$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,05665$

No.	$2r$	h	hr	$\alpha_{12} \cos \omega_{12}$	ω_{12}
	mm	mm	mm	mgr	°
1	0,813	54,9	22,32	1,265	0
2	0,557	79,9	22,24	1,260	0
3	0,506	56,4	14,28	0,809	50 8'

Die Einrichtung vorstehender Tabelle erläutert sich von selbst. Die letzte Spalte enthält den Randwinkel ω_{12} , wie er aus den Zahlen der vorletzten Spalte mit dem durch Tropfen-Beobachtungen bekannten Werthe der Capillar-Constante (Tabelle X §. 10)

$\alpha_{12} = 1^{\text{mgr}}, 177$

sich ergibt. Für die Versuche No. 1 und 2 ist der Randwinkel $\omega_{12} = 0$ und die Uebereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen befriedigend. Bei No. 3 war der Randwinkel ein anderer und näherte sich der Gröfse $47^\circ 2'$, welche ich mit den Tropfen-Beobachtungen gefunden hatte.

Die Verschiedenheit des Randwinkels erklärt sich aus der Verschiedenheit der Flüssigkeitsschicht, die der capillare Meniskus bei seiner Bewegung zu verdrängen hatte, und hängt mit der schon oben (§. 14) erwähnten Verschiedenheit

zusammen, welche Theilchen derselben Flüssigkeit in der Nähe der Gränzfläche mit verschiedenen Substanzen zeigen.

17.

Aehnliche Versuche wurden mit *Schwefelkohlenstoff* als Flüssigkeit 1 und *Wasser* als Flüssigkeit 2 angestellt. In diesem Falle findet jedoch eine Depression des capillaren Meniskus statt, der seine convexe Seite nach oben, dem Wasser zuwendet. Die Dicke der Schwefelkohlenstoffschicht in dem weiten Glasylinder ist also dem entsprechend größer, als die der darüber befindlichen Wasserschicht zu nehmen.

Das Capillarrohr war vor dem Untertanchen mit destillirtem Wasser gefüllt. Die Versuche ergaben folgende Resultate.

XV.

Steighöhe in untergetauchten Capillarröhren

Schwefelkohlenstoff — Wasser

$$\sigma_1 = 1,2687 \quad \sigma_2 = 1 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,1343$$

No.	$2r$	h	hr	$\alpha_{12} \cos \omega_{12}$	ω_{12}
	mm	mm	mm	mgr	°
1	2,652	—25	—33,14	4,451	180
2	0,964	—66,6	—32,12	4,314	180
3	0,888	—68	—30,21	4,057	180
Mittel				4,274	

Der Mittelwerth der Zahlen der vorletzten Spalte stimmt mit der aus Tropfen Beobachtungen abgeleiteten Constanten (vergl. Tab. X §. 10) $\alpha_{12} = 4^{\text{mgr}},256$ sehr nahe überein. Der Randwinkel ω_{12} ist also bei den Versuchen in der Capillarröhre nahezu 180° gewesen, während er nach der früheren Methode durch Tropfen-Beobachtungen an einem Planglas 167° gefunden wurde.

Man kann diese Versuche, ebenso wie die des vorigen Paragraphen als eine Bestätigung der theoretischen Betrachtungen ansehen.

18.

✓ Beobachtet man die Steighöhe in vertikalen Capillarröhren, deren oberes Ende in *Olivenöl*, deren unteres in *Wasser* mündet, so findet man eine Depression oder eine Erhebung des capillaren Meniskus unter oder über die gemeinschaftliche ebene Gränzfläche beider Flüssigkeiten, je nachdem das Capillarrohr vor dem Untertauchen mit Olivenöl oder Wasser gefüllt war, je nachdem also die feste Röhrenwand mit Olivenöl oder Wasser benetzt war. Es scheint mir dieß Verhalten sehr bemerkenswerth, da es zeigt, wie eine von einem festen Körper adsorbirte Flüssigkeitsschicht sich nur schwer von demselben vertreiben läßt. Wasser, das mit der festen Wand erst in Berührung kommt, verhält sich anders als Wasser, das mit der festen Wand schon in Berührung ist; ebenso Olivenöl.

XVI.

Steighöhe in untergetauchten Capillarröhren

Wasser — Olivenöl

$$\sigma_1 = 1 \quad \sigma_2 = 0,9136 \quad \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = 0,0432$$

No.	$2r$	h	hr	$\alpha_{12} \cos \omega_{12}$	ω_{12}
	mm	mm	mm	mgr	
1	2,612	—18	—23,51	—1,015	118° 58'
2	2,304	34,1	39,29	1,697	35 57

Die letzte Spalte der vorstehenden Zusammenstellung enthält die Werthe des Randwinkels ω_{12} unter der Annahme berechnet, daß $\alpha_{12} = 2^{\text{mgr}},096$ ist, wie es durch Tropfen-Beobachtungen gefunden wurde.

Bei den Olivenöl-Tropfen, die unter ein mit Wasser benetztes Planglas gebracht wurden, habe ich oben (§. 10) den Randwinkel $\omega_{12} = 17^\circ$ gefunden, einen Werth, der bei der Unsicherheit der benutzten Methode von dem hier für den analogen Fall gefundenen $35^\circ 57'$ nicht grade auffallend abweicht.

IV.

Steighöhen in Capillarröhren von mehreren Flüssigkeiten übereinander.

19. ✓

Eine vierte Methode Capillarerscheinungen an der gemeinschaftlichen Gränze zweier Flüssigkeiten zu beobachten besteht darin, daß man über eine Flüssigkeit u in einem Capillarrohr eine zweite Flüssigkeit o bringt, und die gemeinschaftliche Steighöhe beider Flüssigkeiten beobachtet.

Diese Methode ist, wie auch oben §. 2 erwähnt wurde, schon von Th. Young, Gay-Lussac und Bède benutzt worden.

Giebt man der oberen Flüssigkeitssäule im Capillarrohr die Länge h_o und nennt h_u die Erhebung des gemeinschaftlichen Meniskus über das horizontale ebene Niveau oder die freie Oberfläche der unteren Flüssigkeit u außerhalb des Capillarrohres, r_o den Radius der Capillarröhre an der Stelle des Meniskus der freien (von Luft begränzten) Oberfläche der oberen Flüssigkeit, r_{ou} denselben für den Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche beider Flüssigkeiten innerhalb der Capillarröhre, und behält die früher gebrauchte Bezeichnungsweise bei, so wird das über das horizontale Niveau der Flüssigkeit u gehobene Flüssigkeitsgewicht von den beiden Menisken getragen. Es ist dann nach Gleichung 1 §. 1

$$-\frac{2\alpha_o \cos \omega_o}{r_o} - \frac{2\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}}{r_{ou}} + h_o \sigma_o + h_u \sigma_u = 0$$

$$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou} = \frac{1}{2} \frac{r_{ou}}{r_o} [r_o (h_o \sigma_o + h_u \sigma_u) - 2\alpha_o \cos \omega_o] \quad 16.$$

Für den speciellen Fall $r_o = r_{ou}$ wird diese Gleichung

$$\begin{aligned} \alpha_{ou} \cos \omega_{ou} &= \frac{r_o (h_o \sigma_o + h_u \sigma_u) - 2\alpha_o \cos \omega_o}{2} \\ &= \frac{\Sigma r h \sigma - 2\alpha_o \cos \omega_o}{2} \quad 17. \end{aligned}$$

Man ersieht daraus, daß die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche bestimmt ist, sobald $\Sigma r h \sigma$ sowie α_o , die Capillar-Constante der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit o und die beiden Randwinkel ω_o und ω_{ou}

bekannt sind. Der erste ist in vielen Fällen $= 0^\circ$ oder wenigstens bekannt anzunehmen, da die Gröfse $\alpha \cos \omega$, aus der Steighöhe der Flüssigkeit o in Capillarröhren bestimmt ist (vergl. §. 4); ω_{12} ist aber nicht bekannt, und würde auch, wie wir später sehen werden, nur in wenigen Fällen $= 0^\circ$ oder 180° gesetzt werden können.

Im allgemeinen ist diese Methode daher zur Bestimmung der Capillar-Constanten gemeinschaftlicher Flüssigkeits-Oberflächen nicht zu empfehlen. Sie hat jedoch den Vorzug leichter Ausführbarkeit, erfordert geringe Flüssigkeitsmengen, und gestattet bald die Flüssigkeit 1 als obere und die Flüssigkeit 2 als untere Flüssigkeit zu nehmen, bald es umgekehrt zu machen, mag σ_1 gröfser oder kleiner als σ_2 seyn.

Ferner läfst sich mit Hülfe dieser Methode sofort übersehen, dafs die Capillar-Constante α , der unteren Flüssigkeit, auf die es nach der Theorie von Poisson¹⁾ allein ankommen soll, gar keinen Einfluss hat, und dafs $\alpha_{12} \cos \omega_{12}$ und $\alpha \cos \omega$, das von der Capillarität getragene Flüssigkeitsgewicht allein bestimmen.

Es mag hier gleich bemerkt werden, dafs h , sehr klein seyn kann, sobald es $> 2l$, als der doppelte Radius der Wirkungssphäre ist. Die Gleichung 17 gilt dann in aller Strenge, da die freie Oberfläche der Flüssigkeit o und die gemeinschaftliche Oberfläche der Flüssigkeiten o und u sich dann nahe an derselben Stelle der Capillarröhre befinden. Es wird dann $h = o$

$$\alpha_{12} \cos \omega_{12} + \alpha \cos \omega = r \cdot h \cdot \frac{\sigma_u}{2} \quad . \quad . \quad 18.$$

Für den Fall $\omega_{12} = \omega$, würde die Erscheinung, wie bei dem Ansteigen einer Flüssigkeit in einer Capillarröhre seyn, sobald man die Capillar-Constante α der einen Flüssigkeit durch

$$\alpha_{12} + \alpha = \alpha$$

ersetzte. Eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht 2 auf einem Meniskus kann also die Steighöhe einer Flüssigkeit 1 sehr modificiren und verkleinern, sobald

$$\alpha_{12} + \alpha_2 < \alpha_1.$$

1) *Poisson, nouvelle théorie de l'action capillaire*, p. 142. 1831.

Bringt man Oel auf Wasser, so ist nach der Tabelle X §. 10

$$\alpha_1 = 8^{\text{mgr}}, 253 \quad \alpha_{12} + \alpha_2 = 5^{\text{mgr}}, 856;$$

es muß also ein starkes Sinken der Flüssigkeit in der Capillarröhre beim Aufbringen des Oels stattfinden, wie in der That Thom. Young¹⁾ zuerst beobachtet hat.

20. ✓

Ich stellte die Versuche in ähnlicher Weise wie die §. 4 und §. 16 beschriebenen an. Vor der Glasbläserlampe wurden aus einer möglichst gereinigten dickeren Glasröhre Glasfäden von passender Weite gezogen. In dem so hergestellten, beiderseitig offenen Capillarrohr liefs ich eine Flüssigkeitssäule der Flüssigkeit o aufsteigen, etwas höher als h_o werden sollte. Mit dem oberen zugeschmolzenen Ende wurde die Capillarröhre durch zwei Kautschuckringe geschoben und so auf einem reinen Spiegelglasstreifen von 10^{mm} Breite und 100^{mm} bis 200^{mm} Länge befestigt, der eine eingezätzte Millimetertheilung trug. Der die Capillarröhre bildende Glasfaden wurde an seinem unteren Ende mit dem Glasmesser eingeritzt und abgebrochen, so dafs die untere Oeffnung mit dem Nullpunkt der Millimetertheilung zusammenfiel und man schon an der uneingetauchten Röhre die Höhe h_o bestimmen konnte. Diese Vorsicht war in den Fällen nöthig, wo sich der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten o und u durch optische Methoden nicht mehr wahrnehmen liefs.

Wurde nun das untere Ende des Glasfadens mit der Millimetertheilung in die Flüssigkeit u getaucht, ohne dafs die Kautschuckringe mit der Flüssigkeit in Berührung kamen, und die obere zugeschmolzene Spitze der Capillarröhre abgebrochen, so stieg die Flüssigkeit o in der Röhre in die Höhe, die Flüssigkeit u folgte nach und man konnte h_o und h_u mit einem horizontalen Fernrohr an der vertikal gestellten Millimeterscale ablesen.

1) *Young works I*, p. 463. 1855. *Encycl. Britt. Cohesion Sect. II*, 1816.

Der Glasfaden wurde darauf an der Stelle des oberen Meniskus durchgeschnitten und der innere Durchmesser $2r$, der Schnittfläche in der §. 4 beschriebenen Weise mit Mikroskop und Ocular Mikrometer bestimmt. Auf die Bestimmung des Durchmessers $2r_{\text{au}}$ habe ich bei den vorliegenden Versuchen verzichtet, da andere Fehlerquellen, wie die verschiedene Weite der Capillarröhren, besonders die Veränderlichkeit des Randwinkels ω_{au} bei diesen Versuchen einen viel größeren Einfluss haben, und es mir hauptsächlich darauf ankam, die Abhängigkeit der gemeinschaftlichen mittleren Steighöhe von der Capillar-Constante α , der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit nachzuweisen.

Aus demselben Grunde ist auch an den beobachteten Größen h , und h_{u} , die sich immer auf die Kuppe der Menisken beziehen, die Correction $\frac{r}{3}$ oder eine ähnliche entsprechende Correction fortgelassen worden. Bei der Berechnung der Constanten $\alpha_{\text{u}} \cos \omega_{\text{u}}$ nach Gleichung 16 wurden für $\alpha \cos \omega$, die Größen der Capillar-Constante α , benutzt, wie ich sie Tab. II §. 4 aus Steighöhen in Capillarröhren gefunden hatte.

Die folgende Zusammenstellung giebt die Beobachtungen an *Schwefelkohlenstoff* und *Wasser*. In der ersten Versuchsreihe war das specifisch leichtere Wasser oben, der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche wandte seine convexe Seite nach oben; in der zweiten Versuchsreihe war der specifisch schwerere Schwefelkohlenstoff oben, der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche hatte seine concave Seite nach oben gekehrt. In der ersten Versuchsreihe stieg der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche an einer mit Wasser benetzten, in der zweiten Versuchsreihe an einer mit Schwefelkohlenstoff benetzten Röhrenwand in die Höhe.

XVII.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Wasser oben — Schwefelkohlenstoff unten

$$\begin{aligned} \sigma_o &= 1 & \sigma_{ou} &= 1,2687 \\ 2\alpha_o &= 14^{\text{mgr}},47 & \alpha_{ou} &= 4^{\text{mgr}},256 \end{aligned}$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mm	mgr	°
1	0,316	0,6	62,4	12,62	—0,92	77° 21'
2	0,306	1,4	43,4	8,62	—2,92	46 35
3	0,268	7,2	35,2	6,95	—3,76	27 56
4	0,259	22,8	31,8	8,17	—3,15	42 15
5	0,276	34,9	21,1	8,50	—2,99	45 28
6	0,093	112,3	35,2	7,27	—3,60	32 14

Schwefelkohlenstoff oben — Wasser unten

$$\begin{aligned} \sigma_o &= 1,2687 & \sigma_u &= 1 \\ 2\alpha_o &= 6^{\text{mgr}},65 & \alpha_{ou} &= 4^{\text{mgr}},256 \end{aligned}$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	°
1	0,325	1,8	86,2	14,37	3,84	25° 33'
2	0,435	2,0	55,5	12,63	2,97	45 44
3	0,325	21,0	64,9	14,87	4,09	16 4
4	0,247	63,8	4,4	15,42	4,36	0

Die mit $\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$ überschriebene Spalte zeigt, dafs nur bei den Versuchen 3 und 4 der zweiten Versuchsreihe der Randwinkel ω_{ou} sehr klein oder 0° gewesen ist, wenn man für α_{ou} den durch Tropfen-Beobachtungen (Tab. X §. 10) gefundenen Werth $4^{\text{mgr}},256$ zu Grunde legt. Da die Flüssigkeiten sich im Laufe der Zeit mischen, und der Randwinkel ω_{ou} sich mit der Zeit ändert, wie schon aus Beobachtungen an flachen Tropfen hervorging, so kann der verschiedene Werth des Randwinkels ω_{ou} bei den verschiedenen Versuchen grade nicht auffallen, zumal hier ebenso, wie bei den Versuchen des Abschnitts III (§. 16 bis 18), die Reibung der Flüssigkeit und des capillaren Meniskus in der Capillarröhre die Höhe h_u , bis zu der die untere Flüssigkeit sich über das allgemeine Niveau erhebt, wesentlich beeinflussen und zu klein ausfallen lassen können.

Die Form des Meniskus und des Randwinkels ω_{ou} der

gemeinschaftlichen capillaren Oberfläche schien mir auch von der Geschwindigkeit abzuhängen, mit welcher die Flüssigkeiten in der Capillarröhre aufsteigen. Diese Geschwindigkeit ist aber auch von der Länge und Weite des untergetauchten und des mit Luft gefüllten Theiles der Capillarröhre abhängig.

Ein Verschieben der Capillarröhre in den Kautschuckringen brachte die Menisken an andere Stellen der Röhrenwandung, hatte aber auf die Gröfse von h_u keinen merklichen Einfluss.

21. ✓

Eine Reihe ähnlicher Versuche wurde an *Wasser* und *Olivenöl*, *Terpenthinöl* oder *Steinöl* angestellt, welche Flüssigkeiten alle kleinere Capillar-Constanten und kleineres specifisches Gewicht als Wasser haben.

Der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche kehrte die concave Seite nach oben, wenn das leichtere Oel, die convexe Seite nach oben, wenn das schwerere Wasser die obere Flüssigkeit bildete.

Ueber den einzelnen Versuchsreihen ist der Werth α_{ou} , den Beobachtungen an flachen Tropfen (Tab. X §. 10) für die gemeinschaftliche Oberfläche der Flüssigkeiten o und u ergeben hatten, und mit welchem der in der letzten Spalte aufgeführte Randwinkel $\theta_{ou} = 180^\circ - \omega_{ou}$ aus den Zahlen der vorletzten Spalte abgeleitet wurde, angegeben.

XVIII.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander

Steinöl oben — Wasser unten

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 0,7977 & \sigma_u = 1 \\ 2\alpha_o = 5^{\text{mgr}},132 & \alpha_{ou} = 3^{\text{mgr}},834 \end{array}$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	ω_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	
1	0,245	6,9	69,2	9,158	2,013	58° 31'
2	0,208	14,5	45,2	5,914	0,391	84° 9'
3	0,227	15,5	39,5	5,887	0,377	84° 21'

VWasser oben — Steinöl unten.

$$\sigma_o = 1 \quad \sigma_u = 0,7977$$

$$2\alpha_o = 14^{\text{mgr}},47 \quad \alpha_{ou} = 3^{\text{mgr}},834$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	
1	0,524	16,3	46,8	14,06	—0,205	86° 56'
2	0,230	34,5	76,3	10,98	—1,745	62 56
3	0,174	71,7	78,3	11,66	—1,405	68 31

Terpenthinöl oben — Wasser unten.

$$\sigma_o = 0,8867 \quad \sigma_u = 1$$

$$2\alpha_o = 5^{\text{mgr}},530 \quad \alpha_{ou} = 1^{\text{mgr}},177$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\sigma_{ou} \cos \omega_{ou}$	ω_{ou}
	mgr	mm	mm	mgr	mgr	
1	0,400	0,5	33,9	6,835	0,661	55° 47'
2	0,495	3,8	25,9	7,249	0,860	46 55
3	0,335	5,3	36,9	6,968	0,719	52 21

Wasser oben — Terpenthinöl unten.

$$\sigma_o = 1 \quad \sigma_u = 0,8867$$

$$2\alpha_o = 14^{\text{mgr}},47 \quad \alpha_{ou} = 1^{\text{mgr}},177$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	
1	0,669	0	18,6	5,52	—4,475	
2	0,529	1,1	38,6	9,06	—2,705	
3	0,529	2,3	35,6	8,96	—2,755	
4	0,586	5,2	36,9	11,11	—1,68	0°
5	0,339	10,7	66,8	11,84	—1,31	0
6	0,677	11,8	27,1	12,13	—1,17	0
7	0,744	15,7	18,9	12,07	—1,20	0
8	0,357	17,4	62,5	12,98	—0,74	51 3'

Olivenöl oben — Wasser unten.

$$\sigma_o = 0,9136 \quad \sigma_u = 1$$

$$2\alpha_o = 6^{\text{mgr}},542 \quad \alpha_{ou} = 2^{\text{mgr}},096$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mgr	mgr	
1	0,416	7,8	22,8	6,22	—0,15	85° 38'
2	0,451	8,1	18,8	5,21	—0,32	81 20

Wasser oben – Olivenöl unten.

$\sigma_o = 1$ $\sigma_u = 0,9136$
 $2\alpha_o = 14^{\text{mgr}},47$ $\alpha_{ou} = 2^{\text{mgr}},096$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
	mm	mm	mm	mgr		
1	0,444	9,4	56	13,44	−0,51	75° 46'
2	0,301	23,4	74,6	13,79	−0,34	80 40
3	0,268	28,4	86,3	14,38	−0,05	77 36

Alkohol oben – Olivenöl unten

$\sigma_o = 0,7906$ $\sigma_u = 0,9136$
 $2\alpha_o = 4^{\text{mgr}},476$ $\alpha_{ou} = 0^{\text{mgr}},226$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$
	mm	mm	mm	mgr	mgr
1	0,363	10	18,1	4,436	−0,020
2	0 330	15	16,2	4,395	−0,040

Olivenöl oben – Alkohol unten

$\sigma_o = 0,9136$ $\sigma_u = 0,7906$
 $2\alpha_o = 6^{\text{mgr}},341$ $\alpha_{ou} = 0^{\text{mgr}},226$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$
	mm	mm	mm	mgr	mgr
1	0,582	10	13,5	5,77	0,28
2	0,346	15	27,9	6,19	−0,07

Die Beobachtungen zeigen wieder, daß der Randwinkel ω_{ou} bei den verschiedenen Versuchen nicht constant gewesen ist, mit Ausnahme der Versuchsreihe: Wasser oben — Terpenthinöl unten, wo für No. 4 bis 7 ein Werth α_{ou} gefunden wird, der mit der früheren Bestimmung aus Tropfen-Beobachtungen (Tab. X §. 10) nahe übereinstimmt, wenn man den Randwinkel $\omega_{ou} = 180^\circ$ setzt. Für die Messungen No. 1 bis 3 derselben Reihe erklärt sich der zu kleine Werth von $\Sigma r h \sigma$ oder $\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$ aus der sehr dünnen Wasserschicht, die das Terpenthinöl bedeckt. Das am capillaren Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche vom Wasser aufgelöste Terpenthinöl stieg als specifisch leichter in der Wassersäule in die Höhe, verbreitete sich hier (vgl. §. 26) und verunreinigte den oberen Meniskus der freien Wasseroberfläche, der dann nicht mehr die Constante für

Wasser, sondern eines Gemisches von Wasser und Terpenthinöl besafs. Für die Beobachtung No. 1 war das Wasser über der Terpenthinölsäule mit etwas Fließpapier fortgetupft worden.

Bei der Versuchsreihe Olivenöl oben — Wasser unten war die gemeinschaftliche Oberfläche entschieden nach oben concav, während im Widerspruch hiermit $\omega_{ow} >$ als 90° aus den beobachteten Steighöhen folgen würde. Der Grund also, daß ein zu kleiner Werth von h_u beobachtet wurde, muß wohl in der Reibung der Flüssigkeiten gegen die Röhrenwandung gesucht werden, die das Zustandekommen der Gleichgewichtslage sehr beträchtlich verzögerte.

Dasselbe würde von den am Schluß der Tabelle XVIII aufgeführten Versuchen mit Alkohol und Olivenöl gelten, wo wegen der Kleinheit von α_{ow} die Schwankungen vielleicht noch auffallender sind.

22.

Ich habe ferner noch einige Versuchsreihen bei einigen in jedem Verhältniß mischbaren Flüssigkeiten angestellt, bei denen also $\alpha_{ow} = 0$ zu setzen ist, und das über das allgemeine Niveau der unteren Flüssigkeit gehobene Flüssigkeits-Gewicht nur von dem Meniskus der freien Oberfläche oder der Constante α_o abhängt.

XIX.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Terpenthinöl oben — Olivenöl unten

$$\sigma_o = 0,8867$$

$$\sigma_u = 0,9136$$

$$2\alpha_o = 5^{\text{mgr}}, 530$$

$$\alpha_{ow} = 0$$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,549	10	12,6	5,602
2	0,585	15	6	5,495
3	0,222	20	34	5,405
Mittel				5,501

Olivenöl oben — Terpenthinöl unten

$\sigma_o = 0,9186$

$\sigma_u = 0,8867$

$2\alpha_o = 6,542$

$\alpha_{ou} = 0$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,610	10	10	5,489
2	0,316	15	24,3	5,574
3	0,171	20	50,8	5,420
Mittel				5,494

Alkohol oben — Wasser unten

$\sigma_o = 0,7906$

$\sigma_u = 1$

$2\alpha_o = 4,476$

$\alpha_{ou} = 0$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,509	10	11,4	4,915*
2	0,396	5	49,5	10,59*
3	0,301	20	13,6	4,421
4	0,200	20	29,1	4,489
Mittel				4,455

Wasser oben — Alkohol unten

$\sigma_o = 1$

$\sigma_u = 0,7906$

$2\alpha_o = 14,47$

$\alpha_{ou} = 0$

No.	$2r_o$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$
	mm	mm	mm	mgr
1	0,719	20	32,7	7,656
2	0,680	15	2,3	5,719
3	0,585	15	3,6	5,218
4	0,331	10	81,4	12,31
5	0,179	15	150	11,94
6	0,158	20	198	13,96

In der That zeigen die im Vorhergehenden zusammengestellten Versuche für $\Sigma r h \sigma$ mit wenigen Ausnahmen, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde, einen Werth, der mit dem aus Steighöhen in Capillarröhren (§. 4) abgeleiteten Werth der Constante $2\alpha_o$ sehr nahe übereinstimmt, wie dies aus Gleichung 16 folgt, sobald man darin $\alpha_{ou} = 0$ setzt.

Bei der Versuchsreihe »Olivenöl oben — Terpenthinöl unten« beobachtete ich nach dem Abbrechen der oberen zu-

geschmolzenen Spitze des Capillarrohres eine Zeit lang gar keine Bewegung; dann trat plötzlich eine Bewegung ein, und zwar bewegte sich die Flüssigkeit etwa so schnell, als ob Terpenthinöl allein in dem Capillarrohr aufgestiegen wäre. Das Terpenthinöl verdrängte nämlich das Olivenöl von der Glaswand, und sobald es den Meniskus des Olivenöls bedeckt hatte, nahm es die Olivenölsäule mit empor. Es wird diese Anschauung dadurch bestätigt, daß $\Sigma r h \sigma$ in diesem Falle bedeutend kleiner als 2α , für Olivenöl gefunden wird, dagegen mit 2α , für Terpenthinöl so nahe übereinstimmt, wie man es bei diesen Versuchen überhaupt erwarten kann.

Für »Wasser oben — Alkohol unten« ist das Mittel nur aus den letzten beiden Versuchen genommen, da für No. 1 und 2 bei der geringen Höhe h , das längs der Röhrenwand diffundirende Wasser den Wassergehalt des Alkohols und somit auch 2α , vergrößert hatte.

Für »Wasser oben — Alkohol unten« ist bei allen Versuchen der obere Wassermeniskus durch schnelle Diffusion oder Auflösung des specifisch leichteren Alkohols und Aufsteigen in der specifisch schwereren Wassersäule verunreinigt worden, und hat naturgemäß dann eine kleinere Capillar-Constante besessen, als $2\alpha = 14^{\text{mm}} 47$ für Wasser. Je nach der verschiedenen Geschwindigkeit, mit welcher diese Verunreinigung vor sich gegangen, sind auch die Zahlen der Spalte $\Sigma r h \sigma$ verschieden groß ausgefallen; am größten in den letzten Versuchen der ganzen Reihe, wo eine kleine Luftblase zwischen der Wasser- und Alkoholsäule die Diffusions- oder Verbreitungsgeschwindigkeit des Alkohols im Wasser verzögert hatte.

23.

Aehnliche Resultate wie die hier beschriebenen Versuche, haben die in ähnlicher Weise angestellten Versuche von Bède¹⁾ ergeben, die ich mit den in diesem Aufsatz gebrauchten Bezeichnungen hier folgen lasse. Ueber jeder Versuchsreihe stehen die von Bède bestimmten Capillar-

1) *Mém. cour. Brux.* XXX, p. 187. 1860.

Constanten der freien Oberfläche der von ihm benutzten Flüssigkeiten.

XX.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Steinöl oben — Wasser unten

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 0,791 & \sigma_u = 1 \\ 2\alpha_o = 5^{\text{mgr}},220 & 2\alpha_u = 15^{\text{mgr}},068 \end{array}$$

No.	r	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$
	mm	mgr	mgr
1	0,955	6,397	0,588
2	0,613	6,681	0,730
3	0,343	6,810	0,795
4	0,204	6,976	0,878
5	0,160	6,831	0,805
Mittel			0,7595

Steinöl oben — Schwefelsäure unten

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 0,791 & \sigma_u = 1,831 \\ 2\alpha_o = 5^{\text{mgr}},220 & 2\alpha_u = 11^{\text{mgr}},542 \end{array}$$

No.	r	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$
	mm	mgr	mgr
1	0,955	2,483	—1,368
2	0,613	2,820	—1,200
3	0,343	2,641	—1,289
4	0,204	3,080	—1,070
5	0,160	2,800	—1,210
6	0,094	3,149	—1,035
Mittel			—1,195

Wasser oben — Chloroform unten

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 1 & \sigma_u = 1,497 \\ 2\alpha_o = 15^{\text{mgr}},068 & (2\alpha_u = 5^{\text{mgr}},724) \end{array}$$

No.	r	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$
	mm	mgr	mgr
1	0,343	10,15	—2,459
2	0,094	5,57	—4,746
Mittel			—3,652

Analog den Resultaten meiner Versuche (§. 21) wandte auch bei den von Bède angestellten der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche von Steinöl und Wasser seine

concave Seite, der Meniskus der gemeinschaftlichen Oberfläche von Steinöl und Schwefelsäure oder Wasser und Chloroform seine convexe Seite der oben befindlichen specifisch leichteren Flüssigkeit zu.

Bei der Unkenntniß des Randwinkels ω_{ou} läßt sich aus diesen Versuchen der Werth der Capillar-Constante α_{ou} nicht ableiten, da er (Chloroform-Wasser vielleicht ausgenommen) zwischen 0° und 180° gelegen haben muß.

Gay-Lussac¹⁾ beobachtete die Depression von Quecksilber in einer mit Wasser oder wäſsrigem Alkohol benetzten Röhre, und fand folgende Resultate, die mit den nach Gleichung 17 §. 19 berechneten Werthen von $\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$ im Folgenden zusammengestellt sind. Die darin angegebenen Werthe von α , sind nach den Messungen von Gay-Lussac²⁾ berechnet.

XXI.

Steighöhen in Capillarröhren. 2 Flüssigkeiten übereinander.

Wasser — Quecksilber

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 1 & \sigma_u = 13,6 \\ 2\alpha_o = 15^{\text{mgr}}, 13 & (\alpha_{ou} = 42^{\text{mgr}}, 58) \end{array}$$

$2r$	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
mm 0,6472	mm 7,730	mm -7,415	mgr -60,23	mgr -37,68	$27^\circ 15'$

Alkohol — Quecksilber

$$\begin{array}{ll} \sigma_o = 0,8197 & \sigma_u = 13,6 \\ 2\alpha_o = 4^{\text{mgr}}, 984 & (\alpha_{ou} = 40^{\text{mgr}}, 71) \end{array}$$

No.	h_o	h_u	$\Sigma r h \sigma$	$\alpha_{ou} \cos \omega_{ou}$	θ_{ou}
mm 0,6472	mm 7,473	mm -8,026	mgr -66,65	mgr -35,81	$28^\circ 36'$

Man sieht, daß diese Zahlen mit den aus Beobachtungen an flachen Quecksilbertropfen abgeleiteten Bestimmungen (Tab. X §. 10) gut übereinstimmen. Der Randwinkel ω_{ou}

1) Laplace, *méc. cél.* t. IV, p. 496 Poisson, *nouv. théor.* p. 147.

2) Poisson, *nouv. théor.* p. 113. Laplace, *méc. cél.* t. IV, p. 524.

ist aber auch für Quecksilber-Alkohol bei den Gay-Lussac'schen Versuchen nicht $= 180^\circ$ zu setzen.

Berlin im August 1869.

V.

Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf anderen Flüssigkeiten.

24. ✓

Schneiden sich die drei gemeinschaftlichen Oberflächen dreier Flüssigkeiten in einer (krummen) Linie, so wirken auf ein Massentheilchen P der Schnittlinie drei Kräfte, welche in der Normalebene des betreffenden Curvenelementes P der Schnittlinie liegen. Diese Kräfte sind gleich den Capillar-Constanten oder Oberflächenspannungen der drei capillaren Oberflächen, und im Gleichgewicht, sobald die Gleichung erfüllt ist

$$\frac{\alpha_{12}}{\sin \theta_3} = \frac{\alpha_{31}}{\sin \theta_2} = \frac{\alpha_{23}}{\sin \theta_1} \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

In dieser Gleichung bezeichnen $\theta_3 \theta_2 \theta_1$ die Winkel, welche die im Punkte P sich schneidenden Meridianelemente der krummen capillaren Oberfläche, deren Richtung mit der Richtung der Kräfte $\alpha_{12} \alpha_{23}$ und α_{31} zusammenfällt, mit einander einschließen. α_{12} ist die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 etc.

Ein linseförmiger Wassertropfen auf einer Quecksilberfläche, über der sich Luft oder Oel befindet, würde den angegebenen Voraussetzungen entsprechen. Das Quecksilber mag die Flüssigkeit 1, das Wasser die Flüssigkeit 2, Luft oder Oel die Flüssigkeit 3 repräsentiren. $\theta_3 \theta_2 \theta_1$ sind die Winkel, welche die im Punkte P zusammenstossenden keilförmigen Stücke der drei Flüssigkeiten in der Schneide des Keiles besitzen, wie aus Fig. 1 Taf. I zu ersehen ist.

Die Winkel $\theta_3 \theta_2 \theta_1$ kann man in der Gleichung 1 durch ihre Supplementwinkel $\omega_3 \omega_2 \omega_1$ ersetzen; diese sind dann die Winkel eines Dreiecks, dessen drei Seiten beziehlich $= \alpha_{12} \alpha_{31}$ und α_{23} gemacht sind, oder dessen Seiten parallel den drei Meridianelementen der Fig. 1 Taf. I liegen, wie die Fig. 2 Taf. I zeigt.

Construirt man also ein Dreieck, dessen drei Seiten proportional den Capillar-Constanten (Oberflächen-Spannungen) der gemeinschaftlichen Oberflächen dreier in einem Punkte zusammentreffender Flüssigkeiten sind, so geben die Außenwinkel dieses Dreiecks die Randwinkel der drei betreffenden Flüssigkeiten für diesen Punkt ¹⁾.

Daraus folgt unmittelbar, daß die Randwinkel längs der krummen Schnittlinie der drei Flüssigkeiten innerhalb jeder einzelnen Flüssigkeit constant seyn müssen, da die Größen α nur von der Natur der sich berührenden Flüssigkeiten abhängen und innerhalb derselben Flüssigkeits-Oberfläche constant sind.

Die Schnittcurve der drei Oberflächen muß ein Kreis seyn. In der That zeigt der Versuch sofort die Richtigkeit dieser letzten beiden Schlüsse, sobald man Wasser auf eine gewöhnliche horizontale Quecksilberfläche bringt, wo das Wasser einen linsenförmigen Tropfen oder eine dünne Schicht mit kreisförmiger Oeffnung auf dem Quecksilber bildet. (Vergl. unten §. 27.)

Sind von den Capillar-Constanten α_{12} α_{31} α_{23} und den Randwinkeln θ_3 θ_2 θ_1 drei Größen unbekannt, so lassen sich die übrigen drei aus denselben berechnen, und zwar mit denselben Methoden, mit denen man die Seiten und Winkel eines Dreiecks aus drei gegebenen Stücken berechnet.

Für den Fall, daß man nur zwei Flüssigkeiten zusammenbringt, z. B. Wasser auf Quecksilber in Luft legt, würde $\alpha_{31} = \alpha_1$, $\alpha_{23} = \alpha_2$ werden, oder $\alpha_{31}^{\bar{}}$ und α_{23} die Capillar-Constanten der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 bedeuten.

25.

Mit den im ersten Abschnitt dieses Aufsatzes durch den Versuch bestimmten Größen der Capillar-Constanten werden sich also die Randwinkel berechnen lassen aus der Gleichung

1) Dieser Satz ist meines Wissens zuerst von Neumann ausgesprochen worden.

$$\alpha_{12}^2 = \alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - 2\alpha_{31}\alpha_{23}\cos\omega_3$$

$$-\cos\theta_3 = \cos\omega_3 = \frac{\alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - \alpha_{12}^2}{2\alpha_{31}\alpha_{23}} \quad . \quad . \quad 2.$$

Für ω_2 und ω_1 lassen sich natürlich analoge Gleichungen aufstellen.

Der Winkel θ_3 wird unmöglich, d. h. eine Ausbreitung der Flüssigkeit 2 über die gemeinschaftliche Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 3 findet statt, sobald $\cos\omega_3 \geq 1$

$$\alpha_{31}^2 + \alpha_{23}^2 - \alpha_{12}^2 \geq 2\alpha_{31}\alpha_{23}$$

$$(\alpha_{31} - \alpha_{23})^2 \geq \alpha_{12}^2$$

$$\pm (\alpha_{31} - \alpha_{23}) \geq \alpha_{12} \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

Eine Flüssigkeit 2 auf die freie, d. h. von Luft begränzte, Oberfläche einer Flüssigkeit 1 gebracht, breitet sich aus, sobald

$$\alpha_{12} \leq (\alpha_1 - \alpha_2) \quad . \quad . \quad . \quad 4.$$

d. h. sobald die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 gleich oder kleiner als die Differenz der Capillar-Constanten der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 oder als der von Poisson theoretisch gefundene Werth der Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten ist.

Uebrigens ergibt sich dieser Satz, sobald es nicht darauf ankommt den Randwinkel ω_3 zu bestimmen, einfach durch die Bemerkung, daßs die Differenz zweier Dreieckseiten stets kleiner als die dritte Seite seyn muß.

Als Flüssigkeit 1 ist stets die Flüssigkeit mit größerer Capillar-Constante zu wählen, da die Theilchen zusammenbleiben werden, deren gegenseitige Anziehung die größere ist, oder die Theilchen derjenigen Flüssigkeit, die die größere (von der gegenseitigen Anziehung abhängige) Capillar-Constante besitzen.

Das Vorzeichen der Gleichung 3 ist stets so zu wählen, daßs die linke Seite eine positive Gröfse wird, da eine Capillar-Constante oder Oberflächen-Spannung einer Flüssigkeit eine wesentlich positive Gröfse ist.

Es mag hier gleichzeitig daran erinnert werden, daßs die

ganze Theorie der Capillarität sich aus dem Princip herleiten läßt, daß die Flüssigkeits-Oberfläche ein Minimum wird. Es scheint, daß *beim Zusammenbringen mehrerer Flüssigkeiten dieselben sich so anordnen, daß die Summe sämtlicher Oberflächen-Spannungen möglichst klein wird.*

Verdrängt eine Flüssigkeit 2 die Flüssigkeit n von der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und n , so kann man wieder die Flüssigkeit 2 durch eine Flüssigkeit 3 von der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten 2 und n verdrängen etc. Die Bedingungen dafür sind nach Gleichung 3

$$\alpha_{1n} > \alpha_{12} + \alpha_{2n}$$

$$\alpha_{2n} > \alpha_{23} + \alpha_{3n}$$

$$\dots$$

oder diese Gleichungen addirt

$$\alpha_{1n} > \alpha_{12} + \alpha_{23} + \dots + \alpha_{n-1,n} \quad \dots \quad 5.$$

Für ein Gas oder den luftverdünnten Raum als Flüssigkeit n würde in dieser Gleichung der untere Index n fortzulassen seyn, und α_1 und α_{n-1} die Capillar-Constante der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und $n - 1$ bedeuten.

Die verschiedenen gemeinschaftlichen Oberflächen folgen dann auf einander in derselben Reihenfolge, wie wenn sie nach der GröÙe ihrer Capillar-Constante oder Oberflächen-Spannung geordnet wären. Die Dicke der einzelnen Flüssigkeitsschichten darf jedoch nicht 0 werden, und muß, falls die GröÙen α die gewöhnliche Bedeutung haben sollen $> 2l$ oder größer als der doppelte Radius der Wirkungssphäre seyn.

Ist die Dicke der Flüssigkeiten 2, 3 .. $n - 1$ sehr klein, wie z. B. bei den Versuchen des Abschnittes II, so ist die Summe der einzelnen Oberflächen-Spannungen gleich der Gesamt-Spannung der übereinander gelagerten Oberflächen und stets kleiner als die Spannung der ursprünglichen (freien oder mit der Flüssigkeit n gränzenden) Oberfläche der Flüssigkeit 1.

26.

Die beste Methode, die Verbreitung einer Flüssigkeit 2 auf der Oberfläche einer anderen Flüssigkeit 1 zu beob-

achten, besteht darin, daß man an Tropfen oder Blasen die mit der Ausbreitung verbundene Gestaltsveränderung beobachtet.

Nach dem im vorhergehenden Paragraphen Gesagten muß im Falle der Ausbreitung der flache Tropfen niedriger werden, oder genauer gesagt, die Größe $K - k$ muß abnehmen. Die ganze Tropfenhöhe K wird ebenfalls abnehmen, sobald der Randwinkel θ sich nicht merklich ändert.

Die im Abschnitt II (§. 11 bis 14) beschriebenen Versuche zeigen in der That diese Abnahme.

Aus der in §. 10 Tab. X gegebenen Uebersicht geht hervor, daß die Poisson'sche Relation für Quecksilber oder Wasser und eine Reihe von Flüssigkeiten nicht erfüllt ist. Es ist also mit der Theorie in Uebereinstimmung und hätte sich aus derselben vorhersagen lassen, daß Schwefelkohlenstoff, Olivenöl, Terpenthinöl und Steinöl sich auf flachen Luftblasen in Wasser ausbreiten, wie ich es in §. 12, oder daß sich Wasser, Olivenöl und Terpenthinöl auf flachen Quecksilbertropfen in Luft ausbreiten, wie ich es in §. 13 nachgewiesen habe.

Ebenso breitete sich absoluter Alkohol auf einer flachen Luftblase in Olivenöl aus (§. 12), da auch für Alkohol und Olivenöl die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche $0^{\text{mgr}},226 = \alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2 = 3^{\text{mgr}},760 - 2^{\text{mgr}},599 = 1^{\text{mgr}},161$ ist.

Der kleinste Werth der Capillar-Constante α_{12} ist 0. In diesem Falle sind die beiden Flüssigkeiten in jedem Verhältniß mischbar und die Gleichung 3 ist stets erfüllt; die Flüssigkeit 2 mit kleinerer Capillar-Constante α_2 breitet sich auf der Flüssigkeit 1 mit größerer Capillar-Constante α_1 aus.

In der That ist §. 14 gezeigt worden, daß sich Terpenthinöl auf der Oberfläche von flachen Olivenöl-Tropfen in Wasser, oder flachen Schwefelkohlenstoff-Tropfen in Wasser ausbreitet.

Flache Wassertropfen in Olivenöl lassen sich erhalten, wenn man dieselben auf einer Quecksilberschicht ruhen läßt,

über welche das Olivenöl gegossen ist. $K - k$ ist an diesen Tropfen dasselbe, wie bei flachen Olivenölblasen in Wasser (§. 7); es wird kleiner, sobald man Alkohol an die Gränze von Oel und Wasser bringt, ein Beweis, daß sich der Alkohol auf dieser Gränzfläche ausbreitet, wie es aus den Zahlen der Tabelle X (§. 14) mit Hülfe der Theorie vorherzusagen war.

Ebenso breiteten sich, wie früher (§. 14) gezeigt wurde, Olivenöl, Terpenthinöl und Steinöl (Flüssigkeit 2) auf flachen Quecksilbertropfen (der Flüssigkeit 1) in Wasser (Flüssigkeit 3) aus, da α_{12} für diese Flüssigkeiten nach Tabelle X §. 10 beziehlich $34^{\text{mgr}}, 19$, $25^{\text{mgr}}, 54$ oder $28^{\text{mgr}}, 94$ kleiner als $\alpha_{13} - \alpha_{23}$, d. h. kleiner als $40^{\text{mgr}}, 48$, $41^{\text{mgr}}, 40$ oder $38^{\text{mgr}}, 75$ ist.

Auch bei geschmolzenen Körpern läßt sich diese Ausbreitung beobachten.

Für geschmolzene Metalle ist, wenn dieselben sich in jedem Verhältniß legiren, ebenfalls $\alpha_{12} = 0$.

Bringt man zu einem flachen auf Kohle geschmolzenen Tropfen von Gold oder Silber mit den Capillar-Constanten ¹⁾ $181^{\text{mgr}}, 5$ resp. $79^{\text{mgr}}, 75$ eine Spur Blei ²⁾, dessen Capillar-Constante $45^{\text{mgr}}, 66$ bei 330° und bei 1200° oder 1000° also noch beträchtlich kleiner ist, so sieht man augenblicklich die Tropfenhöhe und $K - k$ beträchtlich abnehmen, wie es die Theorie vorhersehen läßt. Das geschmolzene Blei mit kleinerer Capillar-Constante überzieht sofort den ganzen Tropfen, und die Oberflächenspannung wird bedeutend kleiner, wie vorher.

Die GröÙe $K - k$, welche bei reinem Gold und Silber 4^{mm} beträgt, nimmt dabei um 1^{mm} und mehr ab. Möglicher Weise findet auch eine oberflächliche Oxydation des Bleiüberzuges statt, obwohl die Tropfen-Oberfläche metallisches Aussehen behält.

Flache Kupfertropfen mit einer ganz dünnen Oxydschicht bekleidet sind viel niedriger als solche mit reiner Oberfläche,

1) Pogg. Ann. Bd. 138, S. 148. 1869.

2) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 642. 1869.

weil das die Oberfläche bedeckende Kupferoxyd eine viel kleinere Capillar-Constante wie Kupfer hat. Dabei ist α_{12} für die Gränze von Kupfer und Kupferoxyd $= 0$ angenommen, da nach Versuchen von Matthiessen ¹⁾ das Oxyd in dem Metalle sich aufzulösen scheint.

Die Schicht, welche schon diese Gestaltsveränderung der Tropfen hervorruft, ist so außerordentlich dünn, daß sie sich anderen Beobachtungs-Methoden, Spectral-Analyse vielleicht ausgenommen, vollkommen entzieht ²⁾.

Wird die auf die Oberfläche einer Flüssigkeit aufgebrachte Substanz sehr schnell von derselben aufgelöst, so kann begreiflicher Weise die Gestaltsveränderung der capillaren Oberfläche ausbleiben. Dies ist z. B. der Fall, wenn man Terpenthinöl auf flache Schwefelkohlenstoff-tropfen in Wasser bringt (vergl. §. 14).

Kleine Mengen Zinn, Kupfer oder Silber auf flache Tropfen von geschmolzenem Gold, oder Zinn auf flache Tropfen von geschmolzenem Silber gebracht, änderten die Gestalt dieser Tropfen nicht merklich.

Die aufgebrachten Metalle scheinen also schneller als das Blei von geschmolzenem Gold und Silber aufgelöst zu werden. Vielleicht habe ich auch eine vorhandene geringe Gestaltsveränderung der Tropfen übersehen, da ich diese Versuche aus Mangel an reiner Substanz an verhältnißmäßig kleinen Tropfen anstellen mußte.

27. ✓

Aus der Größe der Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche des Quecksilbers und der im ersten Abschnitt (Tab. X §. 10) aufgeführten Flüssigkeiten ergibt sich, daß stets $\alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2$ ist, daß also nach Gleichung 3 §. 25 alle in jener Tabelle aufgeführten Flüssigkeiten, speciell also auch Wasser und eine wässrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron sich auf einer freien Quecksilber-Oberfläche ausbreiten müßten.

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 224. 1860.

2) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 138. S. 147. 1869.

Damit steht nun scheinbar im Widerspruch die Thatsache, daß man linsenförmige Wassertropfen auf eine Quecksilberoberfläche legen kann, und daß dieselben, wie Draper¹⁾ und Paalzow²⁾ gezeigt haben, sich zusammenziehen und kleineren Durchmesser annehmen, wenn man einen elektrischen Strom in den Wassertropfen eintreten und durch das Quecksilber austreten läßt. Der linsenförmige Wassertropfen breitet sich dagegen aus, wenn der elektrische Strom in umgekehrter Richtung fließt. Schon sehr schwache elektrische Ströme bringen, wie ich gefunden habe, diese Wirkung hervor. Die Zusammenziehung des Tropfens nimmt mit der Dauer und Stärke des elektrischen Stromes zu. Man ersieht hieraus, daß die Natur der Gränzfläche von wesentlichem Einfluß auf die Gestalt des Wassertropfens ist, daß Spuren einer dritten Substanz auf die Trennungsfläche von Quecksilber und Wasser gebracht, wie die hier durch Elektrolyse abgeschiedenen kleinen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff die Tropfengestalt beeinflussen, selbst wenn sie ihrer geringen Menge wegen mit anderen Beobachtungs-Methoden kaum wahrgenommen werden können.

Paalzow hat ferner gezeigt, daß durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron zu dem Wasser ebenfalls eine Zusammenziehung, durch Zusatz von Chromsäure eine Ausbreitung des Wassertropfens hervorgerufen werden kann. Er nimmt an, daß selbst das best gereinigte Quecksilber an seiner Oberfläche Sauerstoff und eine geringe Menge Oxyd enthalte; durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff oder den Zusatz des unterschwefligsauren Natrons werde diese Oxydschicht reducirt, das capillare Verhalten des Quecksilbers zu Wasser alterirt, die Abstofsung zwischen beiden Flüssigkeiten vermehrt, und so die Zusammenziehung des Tropfens herbeigeführt.

Wäre diese Erklärung richtig, so müßte auch das in

1) *Phil. Mag. t. XXVI*, p. 187, 1845. In diesem Aufsatz ist jedoch die Stromrichtung umgekehrt angegeben.

2) *Pogg. Ann. Bd. 104*, S. 420, 1858.

§. 8 untersuchte Quecksilber mit einer Oxydschicht bekleidet gewesen seyn, es müßten sich die Zahlen der Tab. X §. 10 für Quecksilber — Wasser auf dieses mit einer Oxydschicht bekleidete, für Quecksilber — unterschwefligs. Natron auf Quecksilber mit reiner Oberfläche beziehen. Dadurch würde also immer noch nicht erklärt, warum Tropfen von Wasser und von unterschwefligsaurem Natron sich auf Quecksilber nicht ausbreiten.

Der Widerspruch löst sich aber sofort, wenn man reines Quecksilber anwendet, das gar keine Spuren einer fremden Flüssigkeit, besonders eines fetten oder ätherischen Oeles enthält. Man erhält dies in folgender Weise.

Das Quecksilber wird unter Umrühren längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure, der ein paar Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, digerirt, um es von beigemengtem Oxyd und fremden Metallen zu befreien. Darauf wird es von der Schwefelsäure und den beigemengten unlöslichen Salzen getrennt, indem man es wiederholt durch einen an der Außenseite mit Siegellack zusammengeklebten Trichter von reinem Schreibpapier mit nicht zu enger Oeffnung hindurchlaufen läßt. Das scheinbar reine Quecksilber wird dann längere Zeit mit destillirtem Wasser geschüttelt oder, und dieses Verfahren ist mehr zu empfehlen, man läßt es aus einem Papiertrichter mit sehr enger Oeffnung wiederholt in eine mit heißem destillirtem Wasser gefüllte Porcellanschale laufen. In dem Wasser lösen sich die dem Quecksilber beigemengten fremden Flüssigkeiten, Säuren, Oele usw. auf. Das Wasser wird von dem Quecksilber, wie vorher die Schwefelsäure, mittelst Papiertrichter getrennt, wobei man in die Trichter aus Schreibpapier noch einen Trichter mit größerer Oeffnung aus Fließpapier setzen kann. Um die letzten Spuren Wasser zu entfernen, läßt man schließlich das Quecksilber durch einen Schreibpapiertrichter mit enger Oeffnung in eine erwärmte Porcellanschale ¹⁾ und auf die-

1) Die Porcellanschale zeigt an der Stelle, wo sie vom auffallenden Quecksilberstrahl getroffen wurde, ein System schön gefärbter Newton'scher Farbenringe von unregelmäßiger elliptischer Gestalt. Die gefärbte La-

selbe Weise in eine trockne Glasflasche laufen, in welcher es, nachdem dieselbe verkorkt worden, erkaltet.

Bringt man das so gereinigte Quecksilber in ein durch Abwaschen mit Alkohol, Abtrocknen mit einem reinen Tuche und Erwärmen über einer Gasflamme gereinigtes Uhrglas, so breiten sich Wasser und eine wässrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron darauf aus.

Läfst man das Quecksilber durch einen Schreibpapiertrichter mit enger Oeffnung in eine erwärmte reine Glasflasche laufen und in der wohlverkorkten Flasche erkalten, so breitet sich das Wasser auch auf der Oberfläche des kalten Quecksilbers aus.

Berührt man die Quecksilber-Oberfläche mit einem frisch gezogenen Glasfaden von 0^{mm},1 oder kleinerem Durchmesser, auf dessen Oberfläche eine Spur Olivenöl oder Terpenthinöl vertheilt ist, so zieht sich das Wasser zu einem linsenförmigen Tropfen auf demselben zusammen. Gleichzeitig ändert der Wassertropfen seine Lage auf der Quecksilberfläche und wird von der Stelle fortgetrieben, auf welche das Oel aufgebracht wurde.

Der Durchmesser des Wassertropfens wird um so kleiner, je mehr Oel man auf die Quecksilber-Oberfläche bringt. Die aufgebrachte Oelschicht breitet sich auf der freien Quecksilber-Oberfläche zu einem dünnen Häutchen von gleichmäßiger Dicke aus, vermindert, wie oben §. 13 auseinandergesetzt wurde, die Oberflächenspannung der Quecksilber-Oberfläche und die Gleichung 2 § 25 giebt einen realen Werth des Randwinkels ω_3 . Der Wassertropfen hat um so kleineren Durchmesser, je dicker die Oelschicht auf der Quecksilberfläche ist. Breitet sich die Oelschicht auf der einen Seite des Wassertropfens aus, und vermindert

melle, deren Dicke nach Außen langsamer abnimmt, als nach Innen, zeigte nach dem Auslaufen von 10 bis 15 Pfund Quecksilber an der dicksten Stelle blau — violet erster Ordnung bis gelblich grün zweiter Ordnung im reflectirten Licht; sie war in Cl H schwer, in NO₃ H₂ leichter löslich, und bin ich geneigt, dieselbe für Quecksilberoxyd zu halten. Ob die durch Reibung von Quecksilber und Porcellan erregte Elektrizität zu ihrer Bildung beiträgt, müssen weitere Versuche lehren.

hier die Oberflächenspannung des Quecksilbers, so wird der ganze Wassertropfen nach der anderen Seite von der gröfseren Spannung der dort unveränderten Quecksilberfläche herübergezogen.

Bringt man unterschwefligsaures Natron zu dem linsenförmigen Wassertropfen, so zieht er sich noch mehr zusammen, da die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber und unterschwefligsaurer Natronlösung gröfser als die Capillar-Constante der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber und Wasser ist.

Wird der mit Oel bekleidete Glasfaden mit der freien Oberfläche eines linsenförmigen Wassertropfens auf Quecksilber in Berührung gebracht, so breitet sich das Oel auf der Wasserfläche aus, vermindert die Oberflächenspannung derselben, und der Tropfen vergrößert seinen Durchmesser. Bringt man gleichzeitig den mit Oel genetzten Glasfaden durch tieferes Eintauchen in das Wasser auch mit der gemeinschaftlichen Gränzfläche von Quecksilber und Wasser in Berührung, so breitet sich auch auf dieser das Oel aus, vermindert deren Oberflächenspannung (§. 14) und der Wassertropfen nimmt noch gröfseren Durchmesser an.

Ist die auf die freie oder an Quecksilber gränzende Wasserfläche gebrachte Oelmenge zu groß, so gleitet der kleine Oeltropfen auf der mit Oel bekleideten Wasserfläche (vergleiche weiter unten § 29) nach der Peripherie des linsenförmigen Tropfens, breitet sich auf der freien Quecksilberfläche aus und man beobachtet jetzt natürlich bei verminderter Spannung der letzteren die oben beschriebene Erscheinung der Zusammenziehung des Wassertropfens.

Es ist wohl zu bemerken, dafs kleine auf die Oberfläche einer Flüssigkeit x gebrachte Oelmengen den scharfen Rand des linsenförmigen Wassertropfens nicht überschreiten. Der Rand wirkt ähnlich, wie die scharfen Schnittländer einer vertikalen Röhre, bei welcher die Gröfse der herabfallenden Tropfen von der Substanz der Röhre oder von dem Randwinkel der Flüssigkeit gegen die Röhrensubstanz unabhängig ist.

Beim Aufbringen größerer Oelmengen auf die freie Wasser, oder Quecksilberfläche fällt der scharfe Rand des linsenförmigen Tropfens fort, das Oel breitet sich über alle Oberflächen aus, indem sich auch eine Oelhaut zwischen die gemeinschaftliche Oberfläche von Wasser und Quecksilber drängt, und es entsteht ein linsenförmiger, oben stark, unten schwach gewölbter Wassertropfen. Diese Form läßt die Theorie aus den Zahlen der Tab. X § 10 vorhersehen, da die in der Linsenperipherie zusammenwirkenden Oberflächenspannungen sind:

$$\alpha_{1s} = 34,19 + 3,76 = 37^{\text{mgr}},95$$

$$\alpha_{12} = 34,19 + 2,10 = 36^{\text{mgr}},29$$

$$\alpha_{2s} = 2,10 + 3,76 = 5^{\text{mgr}},86.$$

Der obere Theil der Flüssigkeitslinse ist nahezu eine Halbkugel.

In freier Luft condensirt das Quecksilber so schnell die in derselben enthaltenen Dämpfe, daß nur unter besonders günstigen Umständen eine Ausbreitung des Wassers auf der freien Quecksilberoberfläche stattfindet. Meist bleibt das Wasser als linsenförmiger Tropfen liegen, dessen Durchmesser schnell abnimmt, da die Oberflächenspannung des Quecksilbers schneller als die des Wassers durch diese Dampf-Condensation geändert wird. Der Randwinkel des Wassers gegen Quecksilber ändert sich mit der Menge und der Natur der dünnen Flüssigkeitsschicht, die sich aus den condensirten Dämpfen gebildet und das Quecksilber überzogen hat. Dies erklärt auch die verschiedene Gestalt der linsenförmigen Wassertropfen, die man im Allgemeinen auf dem Quecksilber beobachtet, falls nicht besondere Vorsichtsmaafsregeln getroffen sind.

Häufig zieht sich ein flacher linsenförmiger Wassertropfen auf einer (unreinen) Quecksilberfläche zusammen, wenn man darauf haucht. Läßt man die ausgeathmete Luft durch mit Wasser benetzte v. Babo'sche Perlröhren streichen, so wird diese Wirkung bedeutend geschwächt, rührt also von fremden der ausgeathmeten Luft in Dampfform beigemengten Substanzen her. Nach kurzer Zeit verflücht-

tigen sich dieselben und der Wassertropfen nimmt wieder seine ursprüngliche Gestalt an.

Ich glaube, daß Flüssigkeitsschichten, deren Dicke ein Milliontel eines Millimeters nicht übersteigt, auf diese Weise schon wahrgenommen werden können, und daß diese Methode unter günstigen Umständen die auf optischen Erscheinungen beruhenden an Empfindlichkeit noch übertrifft.

Tropfen einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron nahmen bei den von mir angestellten Versuchen auf kalten Quecksilber-Oberflächen stets linsenförmige Gestalt an. Es muß dahin gestellt bleiben, ob einer Verunreinigung des Quecksilbers oder kleinen Fehlern in den Zahlen der Tab. X §. 10 das Ausbleiben der Ausbreitung in diesem Falle zuzuschreiben ist. Bei der großen Schwierigkeit dieser Untersuchungen kann ich nicht behaupten, vollkommen reines Quecksilber benutzt zu haben, und liesse sich die erwähnte Frage nur mit einem Aufwande an Zeit und Mitteln entscheiden, die mir leider augenblicklich nicht zu Gebote stehen. Einen wesentlichen Einfluß auf die übrigen Versuche dieser Mittheilung oder die aus denselben abgeleiteten Schlüsse haben jedoch die Verunreinigungen des Quecksilbers, falls solche wirklich vorhanden waren, nicht gehabt.

Wird die gemeinschaftliche Gränze von Quecksilber und Wasser mit elektrolytisch abgeschiedenem gasförmigen Wasserstoff bekleidet, so wird sich die capillare Spannung dieser Gränzfläche der Summe der capillaren Spannungen einer freien Quecksilber- und einer freien Wasserfläche, d. h. der GröÙe $55^{\text{mgr}},03 + 8^{\text{mgr}},25 = 63^{\text{mgr}},28$ nähern, und um so größer seyn als die capillare Spannung $42^{\text{mgr}},58$ der gemeinschaftlichen Berührungsfläche von Wasser und Quecksilber, je mehr Wasserstoff an dieser Gränze abgeschieden wird. Die Contraction des Wassertropfens muß also mit der abgeschiedenen Menge Wasserstoff zunehmen, wie es auch der Versuch lehrt.

Die durch elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff an der Quecksilber-Oberfläche gebildete Oxydschicht vermindert

die capillare Spannung der gemeinschaftlichen Oberfläche von Quecksilber — Wasser, und der Tropfen vergrößert seinen Durchmesser.

Durch eine dünne Flüssigkeitsschicht, welche die Oberfläche des Quecksilbers überzieht, wird die Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen an der Oberfläche des Quecksilbers erheblich vermindert.

Auf einer (unreinen) Quecksilberfläche können gleichzeitig linsenförmige Tropfen von Wasser und unterschwefligsaurem Natron mit verschieden großem Randwinkel schwimmen.

Die dünne Flüssigkeitsschicht, mit der eine scheinbar reine Quecksilberfläche bekleidet ist, kann an verschiedenen Stellen verschiedene Dicke und verschiedene Beschaffenheit haben. Dann zeigen die linsenförmigen Wassertropfen an den verschiedenen Stellen der Quecksilber-Oberfläche verschiedenen Randwinkel.

Erzeugt man durch Behauchen der Quecksilberfläche viele solche linsenförmige Wassertröpfchen gleicher Gröfse, so lassen sich die Stellen mit gleichem und verschiedenem Randwinkel leicht erkennen. Man sieht ein sogenanntes *Hauchbild*. Auf die in ähnlicher Weise entstehenden Hauchbilder auf festen Substanzen, wie Glas oder Metallplatten, zu denen auch die von Quecksilbertropfen auf belichteten Jodsilberplatten erzeugten Bilder (*Daguerre-Bilder*) zu rechnen sind, werde ich später bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Steinöl, Alkohol, Aether rufen ähnliche Erscheinungen wie fette und ätherische Oele hervor. Statt die leicht verdampfbaren Flüssigkeiten direct auf die Quecksilber-Oberfläche zu bringen, genügt es häufig einen Tropfen der betreffenden Flüssigkeit in der Nähe der Quecksilber-Oberfläche verdampfen und die von ihm ausgesandten Dämpfe von derselben adsorbiren zu lassen, die sich dann auf der Quecksilberfläche als cohärente Flüssigkeitsschicht ausbreiten und Bewegungen oder Formveränderungen der linsenförmigen

gen Wassertropfen auf dem Quecksilber in der oben beschriebenen Weise hervorrufen.

Die Wirkung der dünnen auf die Oberfläche des Wassers und des Quecksilbers gebrachten Flüssigkeitsschichten erreicht ein Maximum, sobald die Dicke derselben eine Gröfse $2l$ überschreitet, d. h. die doppelte Entfernung, in welcher die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind. Durch Beobachtung der Maximal-Wirkung, die eine gemessene Flüssigkeits-Menge auf einer Quecksilberfläche von bekannter Gröfse hervorbringt, kann man also die Gröfse $2l$ bestimmen. Ich werde darauf bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Bei den §. 8 beschriebenen Versuchen an Quecksilber-Tropfen in verschiedenen Flüssigkeiten hat eine geringe Verunreinigung des Quecksilbers einen weniger störenden Einfluss, weil die umgebende Flüssigkeit 2, z. B. das Wasser, in welchem der Quecksilber-Tropfen liegt, ein größeres Volumen einnimmt und durch Auflösung dieselbe entfernt. Die Bestimmung der Capillar-Constante α_{12} bezieht sich also auf die Berührungsfläche von wenigstens in großer Annäherung reinem Wasser und Quecksilber.

Statt einen linsenförmigen Tropfen zu bilden, kann das Wasser auch in einer dünnen Schicht mit kreisförmiger Oeffnung das Quecksilber bedecken. Der Randwinkel des Wassers gegen die Quecksilberfläche ist in beiden Fällen derselbe.

28.

Bringt man einen Tropfen einer Flüssigkeit 1 auf eine Flüssigkeit 2, so dafs

$$\alpha_1 > \alpha_2 \quad \alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2,$$

so wird die Flüssigkeit 2 über den ganzen Tropfen von Flüssigkeit 1 sich ausbreiten, und dieser linsenförmige Gestalt annehmen.

Wird also ein Wassertropfen auf Olivenöl gebracht, so wird auch die obere Fläche desselben mit einer dünnen Oelschicht bekleidet, so dafs ein kleiner Oeltropfen, wie

Lüdtge¹⁾ gezeigt hat, auf derselben wie auf einer freien Oeloberfläche sich ausbreitet. Der größte Durchmesser des Wassertropfens übertrifft bedeutend den Durchmesser der kreisförmigen Schnittlinie von oberer Linsenfläche und der an dieser Stelle kegelförmig vertieften freien Oeloberfläche. Der Tropfen hat etwa die Gestalt der Fig. 3 Taf. I. Es ist dies in vollkommener Uebereinstimmung mit der Theorie, da auf ein Element der kreisförmigen Schnittlinie die Spannungen wirken (nach Tab. X §. 10)

$$\alpha_2 = 3^{\text{m}57},76 \quad \alpha_{12} = 2^{\text{m}57},10$$

$$\alpha_3 = 3,76 + 2,10 = 5^{\text{m}57},86,$$

wo α_3 die Oberflächenspannung der Oellamelle auf der oberen Linsenfläche bedeutet.

Der Durchmesser der kreisförmigen Schnittlinie nimmt zu oder ab, wenn man α_3 durch Aufbringen von etwas Terpenthinöl auf die obere Linsenfläche oder α_2 durch Aufbringen derselben Flüssigkeit auf die freie Oeloberfläche verkleinert. Die Zu- oder Abnahme ist aber lange nicht so auffallend wie bei den analogen Erscheinungen an linsenförmigen Wassertropfen auf Quecksilber.

29.

Wie auf freien Quecksilberflächen condensiren und verbreiten sich auch auf freien Oberflächen anderer Flüssigkeiten z. B. des Wassers die in der Atmosphäre enthaltenen Dämpfe fremder Flüssigkeiten. Werden diese Verunreinigungen nicht mit großer Leichtigkeit von der condensirenden Flüssigkeit 1 aufgelöst, so bilden sie einen dünnen Ueberzug, der auf die Ausbreitung anderer Flüssigkeiten 2 an der Oberfläche der Flüssigkeit 1 von Einfluss seyn kann.

Die Hauchbilder auf verschiedenen Flüssigkeits-Oberflächen erklären sich also auch durch den verschiedenen Randwinkel, den die condensirten Wassertröpfchen mit der in verschiedener Weise verunreinigten Oberfläche der Flüssigkeit 1 einschließen.

Von den verschiedenen Fällen der Ausbreitung einer

1) Pogg. Ann. Bd. 137, S. 372.

Flüssigkeit 2 auf einer Flüssigkeit 1 ist besonders die Ausbreitung fester Oele auf Wasser vielfach untersucht worden, wie die unten ¹⁾ angegebene, lange nicht erschöpfende Zusammenstellung zeigt.

Bringt man eine kleine Menge eines fetten Oeles, etwa einen an einem Glasstabe hängenden Olivenöl-Tropfen auf die ebene freie Oberfläche von Wasser oder Quecksilber in einem größeren Gefäße, so breitet er sich auf dieser aus, wie auf einer krummen Oberfläche.

Ist die Menge des aufgetragenen Oeles nicht zu gering, so daß sie nicht schnell von der darunterstehenden Flüssigkeit aufgelöst wird, so zieht sich die Oelhaut nach einiger Zeit zu linsenförmigen Tropfen zusammen. In ähnlicher Weise bleibt ein zweiter Oeltropfen auf einer Wasser- oder Quecksilberfläche liegen, auf der sich schon ein erster Oeltropfen ausgebreitet hat.

Hat eine Wasserfläche längere Zeit an freier Luft gestanden, so daß ihre freie Oberfläche durch eine aus der Atmosphäre condensirte Flüssigkeitsschicht genügend verunreinigt ist, so nimmt schon, wie G. Hagen zuerst bemerkt hat, der erste aufgetragene Oel-Tropfen linsenförmige Gestalt an.

Die Erklärung dieser Erscheinungen muß meiner Mei-

1) *Franklin, Phil. trans.* 1774, p. 445.

Mann, Mém. d. Brux. 1780, p. 255.

Martin Wall, Manch. Mém. 1785, t. II, p. 419.

Ben. Prévost, ann. d. chim. (1) t. XXI, p. 254; t. XXIV, p. 31, 1797. *Gilb. Ann. Bd.* XXIV, S. 158. 1806.

Draparnaud, ann. d. chim. (1), t. 47, p. 304. 1803. *Gilb. Ann. Bd.* 24, S. 143. 1806.

Carradori, Brugnattelli Giorn. 1797. *Gilb. Ann. Bd.* 24, S. 134, 1806.

Link, Gilb. Ann. Bd. 24, S. 121. 1806.

Th. Young lect. II. p. 659, 1807.

Fusinieri, Brugn. Giorn. 1821. *Frankenheim, Cohäsionslehre* S. 152.

Weber, Wellenlehre 1825, S. 78.

Frankenheim, Cohäsionslehre 1835, 134 bis 152.

G. Hagen, Abh. Berl. Akad. 1845, S. 32.

nung nach in einer Aenderung gesucht werden, die das Oel in Berührung mit Wasser oder Quecksilber durch Auflösung oder chemische Verbindung (vielleicht unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft) erfährt. Das so in seinen Eigenschaften modificirte Oel besitzt eine grössere Capillar-Constante oder Oberflächen-Spannung, welche sich von der des ursprünglichen nicht modificirten Oeles um so mehr unterscheidet, je weiter die Veränderung vorgeschritten ist. Das wenig modificirte Oel (Flüssigkeit 2) verhält sich nun gegen das gar nicht oder mehr modificirte Oel wie gegen eine andere Flüssigkeit mit anderer Capillar-Constante.

Der linsenförmige Oeltropfen wird von einem gar nicht oder wegen der langsamen Diffusion nur wenig modificirten Oele, der Flüssigkeit 2, gebildet, welche an der Gränze mit Luft und der stark modificirten, das Wasser oder Quecksilber bedeckenden, Oelschicht beziehlich eine Oberflächenspannung α_2 oder $\alpha_{2,1}$ hat, die beide kleiner als die Oberflächenspannung α_1 der mit der dünnen stark modificirten Oelschicht bedeckten freien Wasser- oder Quecksilber-Oberfläche sind. Je nach der Grösse der Constanten α_1 , α_2 und $\alpha_{2,1}$ wird die Flüssigkeit 2 als linsenförmiger Tropfen mit verschiedenem Randwinkel auf der Oberfläche der Flüssigkeit 1 liegen bleiben oder sich ausbreiten, wie es auch der Versuch lehrt.

Fig. 4 Taf. I giebt den Querschnitt eines Oeltropfens auf einer ölhaltigen Wasserfläche. Die Gestalt desselben ändert sich mit der vom Wasser schon aufgelösten Oelmenge und der Beschaffenheit der das Wasser bedeckenden Oelhaut. Im Allgemeinen wird der Tropfen um so flacher, je länger er auf dem Wasser liegen bleibt.

Beim Behauchen der auf Wasser schwimmenden Oellinsen beobachtet man unter Umständen bei genügender Beweglichkeit der Flüssigkeitsoberflächen eine ähnliche Zusammenziehung der Oellinse und Aenderung des Randwinkels, wie ich es oben §. 27 beim Behauchen von Wasserlinsen auf Quecksilber beschrieben habe. Die Erscheinung erklärt sich wie dort durch Substanzen, die in Dampfform der aus-

geathmeten Luft beigemengt sind, und auf der Wasseroberfläche condensirt werden.

Wie bei Wasser und Quecksilber kommen auch bei Oel und Wasser dünne Oelschichten mit kreisförmigen Löchern vor, deren Randwinkel derselbe wie für eine Oellinse auf derselben Wasseroberfläche ist.

Durch Vorstehendes erklärt sich auch die interessante Erscheinung, welche man bei der Ausbreitung eines Oeltropfens auf einer größeren Wasseroberfläche, etwa auf einem Teiche, beobachtet. Unter Bildung der prachtvollsten Interferenzfarben breitet sich ein Theil des Oeles auf der Wasseroberfläche zu einer mehrere Quadratfuss grossen Schicht aus. Der übrige Theil bleibt als linsenförmiger Tropfen in Mitten der farbigen Oelhaut liegen. Die letztere wird allmählig dünner, zieht sich dann an einigen Stellen zu unregelmässig begränzten Flecken zusammen und wird nach und nach vom Wasser absorbirt. Wird die dünne Oelhaut um den linsenförmigen Tropfen unendlich schmal, so breitet sich dieser plötzlich auf der freien Wasseroberfläche aus, ich möchte sagen, die Oellinse explodirt unter Bildung einer neuen Oelhaut von gleichförmiger Färbung oder Dicke und von 2 bis 3 Zoll Durchmesser; darauf wiederholt sich der oben beschriebene Vorgang von neuem.

Mit kleinen Oeltröpfchen gelingt dieser Versuch zuweilen auch in einem mit reinem Wasser gefüllten Teller.

30.

Aufser den im vorigen Paragraphen besprochenen sind noch eine grosse Anzahl anderer Ausbreitungs-Versuche angestellt worden.

Gewöhnlich beobachtet man die Ausbreitung in der Art, dass Staubtheilchen auf der freien Oberfläche der Flüssigkeit 1 mit dieser gleichsam fortgestossen werden, oder dass die Flüssigkeit 2, zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, Newton'sche Farbenringe zeigt. Durch die an den Staubtheilchen haftenden fremden Substanzen wird jedoch die Flüssigkeits-Oberfläche leicht verunreinigt und optische Me-

thoden sind ungenügend, sobald die aufgebrachte Flüssigkeitslamelle zu dünn wird, oder die beiden Flüssigkeiten nahezu denselben Brechungsexponenten haben.

Da ferner die mit einander in Berührung gebrachten Substanzen durch gegenseitige Auflösung oder chemische Einwirkung ihre Capillar-Constante ändern oder gar neue flüssige chemische Verbindungen sich bilden, wobei auch die atmosphärische Luft und die in derselben enthaltenen Dämpfe wesentlich berücksichtigt werden müssen, so kann in manchen Fällen ein Erfolg beobachtet seyn, der mit den in §. 2 angegebenen Gesetzen scheinbar in Widerspruch steht. Bei gehöriger Kritik der von verschiedenen Beobachtern benutzten Methoden und mit diesen Methoden gefundenen That-sachen wird man sie aber alle in Uebereinstimmung mit der Theorie finden.

Ein großer Theil der mir bekannten Ausbreitungsversuche läßt sich nach den in Tab. X §. 10 enthaltenen Zahlenangaben beurtheilen. Die Größe der unbekannten Capillarconstanten der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten läßt sich in vielen Fällen angenähert schätzen, wenn man bedenkt, daß im Allgemeinen $\alpha_{1,2}$ um so kleiner ist, je mehr die Flüssigkeit 1 von der Flüssigkeit 2 aufgelöst wird oder umgekehrt.

Zur leichteren Vergleichung der Theorie mit den im Folgenden angeführten Resultaten andrer Beobachter lasse ich die Capillar-Constanten α bei mittlerer Temperatur für einige Flüssigkeiten folgen.

	α	Beobachter
Aether	1 ^{me} ,815	Wilhelmy ¹⁾
wässriger Alkohol (spec. Gew. 0,842)	2 ^{me} ,589	Bède ²⁾
Seifenwasser ($\frac{1}{30}$ Seife)	3 ^{me} ,22	Plateau ³⁾
Glycerin	5 ^{me} ,143	Wilhelmy ⁴⁾ .

1) Pogg. Ann. Bd. 121, S. 52. 1864.

2) *Mém. cour. sav. étr. Brux. t. XXX, p. 160.* 1860.

3) *Plateau, recherches etc. 8^e sér. Mém. acad. Brux. t. XXXVII, p. 91.* 1868.

4) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 13. 1864.

Die unter den Namen der einzelnen Beobachter aufgeführten Reihen sind so geordnet, daß immer die tiefer stehende Flüssigkeit sich auf der höher stehenden ausbreitet.

Draparnaud ¹⁾

Wasser

Weingeist

Wasser

äther. Oele

Olivlenöl

Weingeist

Carradori ²⁾

Wasser

Weingeist

Aether

Wolfsmilchsaft

Link ³⁾

Wasser

fette Oele

Steinöl

Terpenthinöl

Weingeist

P. du Bois-Reymond ⁴⁾

Wasser

warmes Oel

Terpenthinöl

kaltes Oel

Wasser

Oel

Glycerin

Alkohol

Alkohol

Alkohol

Wasser

Oel

Glycerin

Aether

Aether

Aether.

31. ✓

Der einfachste Fall der Ausbreitung einer Flüssigkeit 2 auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 ist der, wo die beiden Flüssigkeiten sich in jedem Verhältniß mischen und also in der Gleichung 4 $\alpha_{12} = 0$ zu setzen ist. Dann wird die Flüssigkeit 2 mit kleinerer Capillar-Constante auf der Flüssigkeit mit größerer Capillar-Constante sich ausbreiten, oder genauer gesagt, die größere Spannung der Flüssigkeits-Oberfläche 1 zieht gleichsam die Oberflächen-theilchen der Flüssigkeit 2 von geringerer Oberflächenspannung mit sich fort.

1) *Ann. d. chim.* (1) t. 47, p. 303. 1803. *Gilb. Ann.* Bd. 24, S. 131. 1806.

2) *Ann. d. chim.* (1) t. 51, p. 216. 1804. *Gilb. Ann.* Bd. 24, S. 139. 1806.

3) *Gilb. Ann.* Bd. 24, S. 123. 1806.

4) *Pogg. Ann.* Bd. 104, S. 196. 1858.

P. du Bois-Reymond¹⁾ beobachtete, daß ein heißer Tropfen einer Flüssigkeit auf die Oberfläche derselben aber nicht erwärmten Flüssigkeit gebracht, sich dort ebenfalls ausbreitet. Da die Capillar-Constante einer Flüssigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, so ist $\alpha_1 > \alpha_2$ und der Versuch aus der Theorie vorherzusagen.

Derselbe Beobachter²⁾ hat auf die im Innern der Flüssigkeit 1 durch die Ausbreitung der Flüssigkeit 2 hervorgerufenen Strömungen aufmerksam gemacht, indem er eine Oelschicht statt auf eine feste Unterlage, auf eine Wasserschicht legte. Bei der Ausbreitung von absolutem Alkohol auf der Oberfläche der Oelschicht treten Wirbelbewegungen im Innern derselben ein, und das Wasser hebt sich unter dem Ausbreitungs-Mittelpunkt. Diese secundären Erscheinungen erklären sich, wie schon P. du Bois-Reymond³⁾ bemerkt, dadurch, daß der Alkohol die an ihn gränzende Oelschicht mit sich fortreißt, und treten alle Mal mehr oder weniger stark ausgeprägt auf, sobald man eine Flüssigkeit 3 auf die dünne Flüssigkeitsschicht 2 bringt, die sich an der Oberfläche einer Flüssigkeit 1 ausgebreitet hatte. Die Flüssigkeit 3 verbreitet sich auf der Flüssigkeit 2, sobald $\alpha_{23} < \alpha_2 - \alpha_3$, ruft im Innern der Flüssigkeit 2 Strömungen hervor und rollt die dünne Flüssigkeitsschicht 2 gleichsam von der Oberfläche der Flüssigkeit 1 ab. Dabei kommt die Flüssigkeit 3 mit der Flüssigkeit 1 in Berührung, und nun hängt es von den Größen α_2 , α_3 , α_{12} , α_{23} und α_{31} ab, ob die Flüssigkeit 3 die Flüssigkeit 2 von der Oberfläche der Flüssigkeit 1 vertreibt, oder nicht.

Außerdem spielt bei diesem complicirten Vorgang die mehr oder weniger unbekannte Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegeneinander eine Rolle.

Es ist also durchaus falsch zu sagen, daß, sobald $\alpha_2 > \alpha_3$ die Flüssigkeit 3 die Flüssigkeit 2 vertreibt. So verdrängt z. B. Olivenöl ($\alpha_3 = 3^{\text{mgr}}, 76$) den Alkohol ($\alpha_2 = 2^{\text{mgr}}, 599$) von

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 202. 1859.

2) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 197. 1859.

3) *Ib.* S. 199.

einer Quecksilberfläche, auf welche man nebeneinander zwei Tropfen dieser Flüssigkeiten bringt, obwohl $\alpha_3 > \alpha_2$ ist. Der Grund liegt eben darin, daß für Quecksilber-Olivenöl $\alpha_{13} = 34^{\text{mgr}}, 19$, für Quecksilber-Alkohol $\alpha_{12} = 40^{\text{mgr}}, 71$, im letzteren Falle also beträchtlich größer ist. $\alpha_{23} = 0^{\text{mgr}}, 226$ für Alkohol-Olivenöl hat wegen seiner Kleinheit nur einen unbedeutenden Einfluss bei dieser Erscheinung.

Für den Fall, daß man die Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Flüssigkeits-Oberflächen vernachlässigen kann, d. h. wenn die zusammengebrachten Flüssigkeiten in jedem Verhältniß mischbar oder die α mit doppeltem Index klein sind, wird freilich die Flüssigkeit mit kleiner Capillar-Constante der freien Oberfläche die Flüssigkeit mit größerer Capillar-Constante verdrängen.

Ordnet man die in jedem Verhältniß mischbaren Flüssigkeiten so, daß jede folgende auf der freien Oberfläche der vorhergehenden sich ausbreitet, so muß man dieselbe Reihenfolge erhalten, wie wenn die Flüssigkeiten nach der GröÙe der Capillar-Constante geordnet wären ¹⁾.

Die vorstehende Betrachtung gilt auch für den Fall, daß die Flüssigkeit 1 durch einen festen Körper 1 ersetzt wird.

1) Schon Frankenheim (Cohäsionslehre S 142, 1835) machte darauf aufmerksam, daß die Intensität, mit welcher sich ein Tropfen einer Flüssigkeit zu verbreiten strebt, um so größer werde, je kleiner die specifische Cohäsion der betreffenden Flüssigkeit sey. Obwohl er später (S. 144) auch der Dampfbildung einen Einfluss auf die Ausbreitung zuschreibt, so scheint er doch eine richtige, wenn auch in manchen Punkten unklare Vorstellung von diesen Erscheinungen gehabt zu haben.

In neuester Zeit hat Lüdte (Pogg. Ann. Bd. 137, S. 377 sub. 4 bis 6) ganz allgemein für beliebige Flüssigkeiten das Gesetz ausgesprochen, daß die nach der GröÙe der Capillar-Constanten geordnete Flüssigkeitsreihe mit der Reihenfolge übereinstimme, in der sich die Flüssigkeiten ausbreiten, und dabei angegeben: »daß die Ausbreitung um so deutlicher eintritt, je geringer die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten und je größer der Unterschied ihrer Cohäsionen« sey. Da aber α_{12} um so kleiner zu seyn scheint, je leichter die Flüssigkeiten 1 und 2 sich mischen, so steht diese Angabe in Widerspruch mit Gleichung 4 §. 25 dieses Aufsatzes. Die Reihen stimmen eben nur für den Fall der vollkommenen Mischbarkeit mit einander überein.

Obwohl die Beweglichkeit der diesen festen Körper 1 berührenden Flüssigkeitstheilchen erheblich verkleinert ist, muß man doch, wie ich später noch näher erörtern werde, der die Oberfläche des festen Körpers berührenden Flüssigkeit eine bestimmte Oberflächenspannung beilegen.

Aus diesem Grunde halte ich die von manchen Beobachtern benutzte Methode, dünne Schichten verschiedener Flüssigkeiten auf Glas, Porcellan oder Metallplatten mit einander in Berührung zu bringen und zu beobachten, welche Flüssigkeit die andere vertreibt, für wenig zuverlässig. Freilich wird in vielen Fällen die Spannung der *freien* Oberfläche der beiden zusammengebrachten Flüssigkeiten so bedeutend überwiegen, daß die Flüssigkeit 2 auf der Flüssigkeit 3 sich ausbreitet und die Flüssigkeit 3 von der Oberfläche des festen Körpers 1 vertreibt, sobald $\alpha_2 < \alpha_3$ ist.

In diesem Falle stimmt dann, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, die Reihenfolge der nach der Größe der Capillar-Constanten geordneten Flüssigkeiten mit der Reihenfolge überein, bei welcher die tiefer stehende Flüssigkeit eine dünne Schicht der höher stehenden Flüssigkeit von der Oberfläche einer Glasplatte vertreibt. Ob eine vollkommene Uebereinstimmung beider Reihen stattfindet, würde sich nur durch gleichzeitige Bestimmung der Capillar-Constanten der Flüssigkeiten, mit denen die Ausbreitungsversuche angestellt wurden, beurtheilen lassen.

Brugnatelli¹⁾

Olivenöl

Weingeist

Terpenthinöl

Aether

Carradori²⁾

Steinöl

Terpenthinöl

Aether

1) *Ann. d. chim. t.* 51, p. 216. 1804. *Gilb. Ann.* Bd. 24, S. 136. 1806.

2) *Ann. d. chim. t.* 51, p. 216. 1804. *Gilb. Ann.* Bd. 24, S. 142. 1806.

Ben. Prevost. ¹⁾		Lüdtge ²⁾	
Zinkvitriol	} Wäfs- rige Lö- sun- gen	Eisenchlorid	
Kochsalz		Salmiak	
Salpeter		Wasser	
Glaubersalz		Kupfervitriol	
Kupfervitriol		Ammoniak	
Eisenvitriol		Salzsäure	
Alaun		Schwefelsäure	
Wasser		Salpetersäure	
Fette Oele		Glycerin	
Aetherische Oele		Kalilösung	
Alkohol		Schwefelkohlenstoff	
Aether		Mohnöl	
<hr/>		Essigsäure	
Wasser		Plateau'sche Seifenlösung	
Fette Oele		Terpenthinöl	
Seifenwasser		Benzin	
		Alkohol	
		Essigäther	
		Schwefeläther.	

32. ✓

Der hübsche Versuch von Lüdtge³⁾ in Plateau'schen Drahtgerippen eine Lamellenfigur aus Wasser oder Oel (Flüssigkeit 1) zu bilden, und diese durch Oel oder Seifenwasser (Flüssigkeit 2) verdrängen zu lassen, so daß jetzt die Lamellen aus der letzteren Flüssigkeit bestehen, erklärt sich durch die oben besprochenen und mit der Ausbreitung der Flüssigkeit 2 verknüpften secundären Strömungen im Innern der Flüssigkeit 1.

Die Flüssigkeit 2 verbreitet sich auf der einen Fläche der Flüssigkeit 1, sobald $\alpha_{12} > \alpha_1 - \alpha_2$, rollt dieselben auf der in Bezug auf ihre Oberflächenbeschaffenheit unveränder-

1) *Ann. d. chim. t.* 40, p. 1 bis 32. 1801. *Gilb. Ann.* Bd. 24, S. 180. 1806.

2) *Pogg. Ann.* Bd. 137, S. 369. 1869.

3) *Pogg. Ann.* Bd. 137, S. 465. 1869.

ten anderen Fläche der Flüssigkeit 1 ab, durchbricht diese andere Fläche und bildet nun eine kreisförmige Lamelle, deren Durchmesser allmählig zunimmt, wie der Durchmesser des linsenförmigen Wassertropfens auf Quecksilber zunahm, wenn man Oel auf die Gränze von Quecksilber und Wasser bringt (§. 27). Auch bei diesem letzteren Versuch beobachtet man unter günstigen Umständen ein Durchbrechen des sehr flachen linsenförmigen Wassertropfens, oder die Entstehung einer kreisförmigen Oellamelle im Innern einer Wasserlamelle auf dem Quecksilber.

Aehnliche Erscheinungen zeigt eine Wasseroberfläche auf welche man einen Oeltropfen hat fallen lassen, so daß dieser dabei innerhalb des Wassers in viele kleine Tropfen zertheilt worden ist. Ein Theil des Oeles breitet sich schnell, wie oben (§. 29) beschrieben wurde, zu einer dünnen Haut von modificirtem Oele mit größerer Capillar-Constante oder Oberflächenspannung als das ursprüngliche, nicht geänderte, Oel auf dem Wasser aus. Steigen nun die specifisch leichteren Tröpfchen von noch nicht modificirtem Oel in dem specifisch schwereren Wasser in die Höhe und durchbrechen die dünne Oelhaut, so bilden sie auch kreisrunde Lamellen auf der Wasseroberfläche, deren Durchmesser allmählig zunimmt, so lange bis die Einwirkung des Wassers auch die Capillar-Constanten dieses Oels genügend modificirt hat. Die Ursache dieser Erscheinung möchte ich hauptsächlich in der Verschiedenheit der Capillar-Constante der freien Oberfläche des modificirten und nicht modificirten Oeles suchen.

33. ✓

Man kann auch noch in anderer Weise, als es im Vorstehenden und besonders in den ersten vier Abschnitten dieser Mittheilung geschehen ist, die Abnahme der Capillar-Constante oder Oberflächenspannung nachweisen, sobald eine Flüssigkeit 2 auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 sich ausbreitet.

Läßt man Wasser (Flüssigkeit 1) aus einem verticalen unten scharf abgeschnittenen Glasrohr vom Radius r tropfen,

so ist das Gewicht der Tropfen $= \alpha \cdot 2r\pi$. Durch Aufbringen einer kleinen Menge Oliven- oder Terpenthinöl (Flüssigkeit 2) auf die Oberfläche der Glasröhre, welches sich dann auf der Oberfläche des abfallenden Tropfens verbreitet, wird α nicht mehr $= \alpha_1$ bleiben, sondern $= \alpha_{1,2} + \alpha_2$ werden $< \alpha_1$ und die Grösse der Wassertropfen wird beträchtlich abnehmen. Da das Oel bald von den fallenden Wassertropfen mit fortgenommen wird, so nimmt die Dicke des Oelüberzuges mit der Zeit ab, wird $< 2l$ als der doppelte Radius der Wirkungssphäre und die Grösse der Tropfen nimmt wieder zu. Bei der Schwierigkeit, die Dicke des Oelüberzuges richtig zu beurtheilen, habe ich keine messenden Versuche in dieser Beziehung angestellt.

Je langsamer die Tropfen fallen, um so mehr Zeit haben sie an der Oberfläche Substanzen zu condensiren, die in Dampfform in der Atmosphäre enthalten waren, um so kleiner wird α oder die Capillar-Constante gefunden werden müssen, wie es auch die Erfahrung lehrt. Bei dem von mir früher ¹⁾ benutzten Verfahren, mit fallenden Tropfen Capillar-Constante geschmolzener Körper zu bestimmen, hatte diese Fehlerquelle wegen der hohen Temperatur der geschmolzenen Körper einen nur geringen Einfluss. Ein Gleiches gilt für die Messungen an flachen Tropfen geschmolzener Substanzen ²⁾.

Befestigt man ein horizontales Capillarrohr vom Radius r senkrecht zur Axe eines gewöhnlichen Reflexions-Goniometers und bringt eine kleine Menge einer Flüssigkeit 1, etwa Wasser, in dasselbe, so wird der von zwei capillaren Menisken begränzte Flüssigkeits-Faden an allen Stellen des cylindrischen Rohres im Gleichgewicht seyn. Bringt man nun eine kleine Menge einer Flüssigkeit 2 auf den einen Meniskus der Flüssigkeitssäule 1, so verringert man hierdurch den Capillardruck $\frac{2\alpha_1}{r}$ an der Kuppe desselben auf $\frac{2(\alpha_{1,2} + \alpha_2)}{r}$, und die Flüssigkeitssäule wird nach dem anderen Ende des Capillarrohrs fortgeschoben. Bei einer gewissen

1) Pogg. Ann. Bd 135. S. 642. 1868.

2) Pogg. Ann. Bd. 138, S. 150. 1869.

am Goniometer gemessenen Neigung ν des Capillarrohres, die von der Länge L und dem spec. Gewicht σ , der Flüssigkeitssäule l abhängt, wird der Flüssigkeitsfaden wieder im Gleichgewicht stehen. Eine solche Flüssigkeitssäule mit ungleichartigen Oberflächen in einem cylindrischen Glasrohr verhält sich also ähnlich, wie eine Flüssigkeitssäule mit gleichartigen Oberflächen in einem konischen Glasrohr. Der Methode durch Messungen der Größen ν , L und r einen Werth für $\alpha_{12} + \alpha_2$ abzuleiten, stehen dieselben Schwierigkeiten wie den in Abschnitt 3 und 4 beschriebenen Versuchen entgegen, daß sich nämlich die Aenderungen des Randwinkels nicht genügend leicht beurtheilen lassen. Für Vorlesungsversuche ist diese Methode dagegen recht geeignet, um die Abhängigkeit des capillaren Drucks oder der Oberflächen-Spannung von der Beschaffenheit der freien Flüssigkeits-Oberfläche nachzuweisen.

Läßt man eine Flüssigkeit 1, etwa Wasser, in gewöhnlicher Weise in einem Capillarrohr aufsteigen, und dann geringe Mengen einer Flüssigkeit 2, etwa Olivenöl oder Terpenthinöl, auf der freien ebenen Flüssigkeits-Oberfläche außerhalb des Capillarrohrs sich ausbreiten, so bleibt die Steighöhe der Flüssigkeit im Capillarrohr ungeändert.

Da die Constante α_1 oder H_1 (vergl. §. 1) durch Aufbringen dieser Flüssigkeit 2 sehr wesentlich modificirt wird, so hätte ich auch eine Aenderung der Constante K_1 und damit eine Abnahme der Steighöhe erwartet. Wie schon im Anfang dieser Mittheilung a. a. O. angedeutet wurde, läßt sich hieraus noch kein strenger Schluß auf die Größe des Normaldrucks K in der freien ebenen Oberfläche einer Flüssigkeit ziehen, da

$$K_1 - K_2 = K_{12} = -K_{21}$$

seyn kann. Diese Relation wird aber nach den Zahlen der Tabelle X §. 10, die niemals $\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$ geben, sehr unwahrscheinlich, und möchte ich deshalb der Ansicht von Thomas Young beistimmen, wonach K_1 der Normaldruck in einer ebenen Flüssigkeits-Oberfläche $= 0$ zu setzen ist.

Berlin im September 1869.

Der vorstehende Aufsatz war schon fertig niedergeschrieben, als ich eine sehr interessante Abhandlung des Hrn. G. van der Mensbrugghe¹⁾ über die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten durch die Güte des Hrn. Verfassers zugesandt erhielt. Derselbe behandelt Bewegungen an der freien Oberfläche von Flüssigkeiten, welche andere Flüssigkeiten, Kampherstückchen oder kleine feste Körper zeigen, und sucht von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend, wie ich es gethan, den Grund dieser Erscheinungen in der verschiedenen Gröfse der capillaren Spannung der Flüssigkeits-Oberfläche, die durch Auflösung geringer Mengen fremder Substanz erheblich modificirt werden kann. Die gröfsere oder geringere Spannung der freien Flüssigkeits-Oberfläche wird durch die von dem Hrn. Verf. entdeckte Methode der Gestaltsänderung geschlossener Curven nachgewiesen, welche aus dünnen an der Oberfläche der Flüssigkeiten schwimmenden Fäden gebildet sind. Ausserdem enthält die Abhandlung eine recht vollständige Literatur der früheren Arbeiten über denselben Gegenstand.

Da wir unabhängig von einander auf ganz verschiedenen Wegen auf die Untersuchung derselben Erscheinungen geführt worden sind, so glaubte ich an meiner einmal niedergeschriebenen Darstellung nichts ändern zu sollen, um so mehr als sich meiner Meinung nach ohne Kenntnifs der Gröfse der Capillar-Constanten der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten ein vollständiges Verständnifs des Vorganges der Ausbreitung nicht erreichen läfst. Uebrigens sind die von Hrn. van der Mensbrugghe beschriebenen Versuche alle in Uebereinstimmung mit den im Vorstehenden entwickelten theoretischen Betrachtungen.

Die Hauptresultate der vorstehenden Untersuchung lassen sich folgender Maassen zusammenfassen:

1. *An der gemeinschaftlichen Gränze zweier Flüssigkeiten 1 und 2 findet eine ähnliche Oberflächenspannung*

1) G. van der Mensbrugghe, sur la tension superficielle des liquides. *Mém. cour. et sav. étrang. d. Brux. t. XXXIV, p. 1 bis 67. 4°.*

statt, wie in der freien von Luft begränzten Oberfläche einer Flüssigkeit.

2. Die Oberflächenspannung oder Capillar-Constante α_{12} der gemeinschaftlichen Gränzfläche zweier Flüssigkeiten giebt mit der Summe der umgekehrten Hauptkrümmungsradien eines Punktes der Gränzfläche multiplicirt den capillaren Druck in der Richtung der Oberflächennormalen.

3. Die GröÙe dieser Capillar-Constante α_{12} läßt sich nicht aus den Capillar-Constanten α_1 und α_2 der freien Oberfläche der beiden Flüssigkeiten unmittelbar bestimmen, sondern muß durch besondere Versuche gefunden werden. Sie kann alle möglichen Werthe zwischen 0 und $\alpha_1 - \alpha_2$ haben.

3. Ist $\alpha_{12} = 0$, so sind die Flüssigkeiten 1 und 2 in jedem Verhältniß mischbar, es bilden sich keine Tropfen oder Blasen der einen Flüssigkeit im Innern der anderen. Im Uebrigen scheint α_{12} um so kleiner, je mehr die Flüssigkeiten mischbar sind, und stets kleiner als $\alpha_1 - \alpha_2$.

4. Stoßen drei capillare Oberflächen in einem Punkte zusammen, so sind die Außenwinkel eines Dreiecks die Randwinkel der Flüssigkeitsoberflächen, dessen Seiten proportional den Capillar-Constanten der drei capillaren Oberflächen sind.

5. Eine Flüssigkeit ²3 breitet sich auf der gemeinschaftlichen Gränzfläche zweier Flüssigkeiten 1 und ²3 aus, sobald $\alpha_{12} < \alpha_{31} - \alpha_{23}$. } *Wronng*

6. Eine Flüssigkeit 2 breitet sich auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 aus, sobald $\alpha_{12} < \alpha_1 - \alpha_2$ ist.

7. Ordnet man die in jedem Verhältniß mischbaren Flüssigkeiten, für welche also $\alpha_{12} = 0$ ist, so daß jede folgende auf der freien Oberfläche der vorhergehenden sich ausbreitet, so muß man dieselbe Reihenfolge erhalten, wie wenn die Flüssigkeiten nach der GröÙe der Capillar-Constante ihrer freien Oberfläche geordnet wären.

8. Bleibt ein linsenförmiger Tropfen einer Flüssigkeit 2 auf der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 liegen, ohne sich auszubreiten, so ist sicher in den meisten, wahrschein-

lich aber in allen Fällen die freie Oberfläche der Flüssigkeit 1 mit einer dünnen Schicht einer fremden Flüssigkeit 3 verunreinigt. Die Wirkung dieser fremden Flüssigkeitsschicht nimmt mit der Dicke derselben zu, bis zu einer bestimmten Gränze, die gleich dem doppelten Radius der Wirkungssphäre ist.

9. Breitet sich eine Flüssigkeit 2 in einer dünnen Schicht auf einem flachen Tropfen einer Flüssigkeit 1 in Luft oder auf einer flachen Luftblase im Innern derselben Flüssigkeit 1 aus, so nimmt die verticale Entfernung $K - k$ des horizontalen und verticalen Theiles der capillaren Oberfläche ab. Die neue Gestalt der flachen Tropfen und Blasen läßt sich berechnen, sobald α_{12} und α_2 bekannt sind.

10. Breitet sich eine Flüssigkeit 3 auf der Oberfläche eines flachen Tropfens einer Flüssigkeit 2 in einer Flüssigkeit 1 aus, so läßt sich nur sagen, die Höhe $K - k$ des Tropfens der Flüssigkeit 2 nimmt ab. Die Gestaltsänderung läßt sich in diesem Falle nicht immer im Voraus berechnen.

11. Die Capillar-Constante freier Flüssigkeits-Oberflächen, an flachen Tropfen oder Blasen bestimmt, sind größer als wenn man sie aus Steighöhen in frisch gezogenen Capillarröhren berechnet. Der Randwinkel der Flüssigkeiten gegen reine Glasflächen ist nur in seltenen Fällen $= 0$.

12. Befinden sich in einer Capillarröhre 2 Flüssigkeiten übereinander, so hängt das über das allgemeine Niveau gehobene Flüssigkeits-Gewicht von der Gestalt der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit o und der gemeinschaftlichen Oberfläche der oberen und unteren Flüssigkeit o und u ab.

13. Das über das allgemeine Niveau gehobene Flüssigkeitsgewicht ist niemals durch die untere Flüssigkeit u allein bestimmt, wie Poisson angiebt; in manchen Fällen hingegen, wenn die Flüssigkeiten o und u in jedem Verhältniß mischbar sind, durch die obere Flüssigkeit allein.

14. Die mittlere Steighöhe der Flüssigkeiten o und u läßt sich aus den an flachen Tropfen oder Blasen gemessenen Werthen α_o und α_u berechnen, wenn der Randwinkel der freien und der der gemeinschaftlichen Oberfläche beider

Flüssigkeiten gegen die Röhrenwand bekannt ist. Nur in wenigen Fällen ist dieser Randwinkel 0° oder 180° .

15. *Die Beobachtungen an Steighöhen in Capillarröhren und an flachen oder aus vertikalen Röhren fallenden Tropfen einer Flüssigkeit in Luft ergeben leicht einen zu kleinen Werth der Capillar-Constante, da sich fremde in Dampfform durch die Atmosphäre verbreitete Substanzen auf der krummen capillaren Oberfläche condensiren und die so entstandene auf der capillaren Oberfläche ausgebreitete dünne Flüssigkeitsschicht die Spannung der freien Oberfläche vermindert. Diese Fehlerquelle ist bei gewöhnlicher Temperatur grösser als bei hohen Temperaturen, bei Flüssigkeiten mit grosser Capillar-Constante bedeutender, als bei solchen mit kleiner Capillar-Constante, und erklärt die von früheren Beobachtern zu klein gefundenen Werthe der Capillar-Constanten bei einigen Flüssigkeiten wie Quecksilber und Wasser.*

16. *Diese Condensation von Dämpfen an der Oberfläche von Flüssigkeiten erklärt die verschiedene Gestalt linsenförmiger Wassertropfen auf Quecksilber und die sogenannten Hauchbilder.*

II. Ueber die Dämpfung der Töne fester Körper durch innere Widerstände ¹⁾; von E. Warburg.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Tonschwingungen fester Körper, wenn sie nicht durch eine äussere Kraft unterhalten werden, allmählich erlöschen. Diefs rührt offenbar theilweise davon her, dass der feste Körper fortwährend eine Quantität von seiner Bewegung an die Befestigungspunkte und an die Luft als Schall abgibt. Es sind aber auch im Innern der festen Körper gewisse Kräfte vorhanden,

1) Die Versuche wurden im Laboratorium des Hrn. Geheimrath Magnus angestellt.

welche auf eine Dämpfung von Bewegungen im Innern dieser Körper hinwirken. Das Vorhandenseyn solcher innerer Kräfte folgt u. A., wie W. Weber gezeigt hat, aus der verschiedenen Schnelligkeit, mit welcher die Töne verschiedener Körper verklingen; ferner aus der Erwärmung der festen Körper durch das Tönen, welche von dem Verfasser nachgewiesen ist.

Die Kräfte, welche, im Innern der festen Körper thätig, auf das Erlöschen der Bewegungen im Innern derselben hinwirken, sollen im Folgenden als *innerer Widerstand* der festen Körper bezeichnet werden.

In Bezug auf den inneren Widerstand der festen Körper bemerkt Helmholtz ¹⁾:

»Die vollkommnere Elasticität scheint besonders das Fortbestehen der höheren Töne zu begünstigen, da schnellere Schwingungen im Allgemeinen durch unvollkommene Elasticität und Reibung schneller gedämpft werden, als langsamere.«

Ein sicherer experimenteller Nachweis dafür, daß höhere Töne durch den inneren Widerstand stärker gedämpft werden, als tiefere, ist dem Verfasser nicht bekannt, eben so wenig irgend eine Untersuchung der Ursache dieses Verhaltens.

Der erste Theil dieser Arbeit enthält experimentelle Belege für die erwähnte Erscheinung, der zweite Theil eine Untersuchung der Ursachen, welche dieselbe herbeiführen.

1. Theil.

Um die Wirkung der dämpfenden Kräfte fester Körper auf Töne verschiedener Höhe kennen zu lernen, hat der Verfasser den Schall einer Schallquelle, welche Töne sehr verschiedener Höhe gleichzeitig ausgab, nämlich einer Spieluhr, durch Stäbe aus verschiedenem Material dem Ohre zugeleitet. Es mußte dabei vor Allem dafür gesorgt werden, daß der Schall der Uhr nur durch den leitenden Stab zum Ohre gelangte. Dazu diente folgendes Isolationsverfahren.

1) Lehre von den Tonempfindungen, S. 122.

Ein kreisförmig cylindrischer, 250^{mm} hoher, oben offener, bis zum Rande mit Wasser gefüllter Beutel aus dünner Kautschuckplatte wird in einem dickwandigen, cylindrischen Glasgefäße hängend gehalten, indem der obere Rand des Beutels über den aufgeworfenen Rand des Glascylinders gezogen ist.

Wenn in diesen Beutel die durch ein Kautschuckfutteral geschützte, an Fäden hängende Spieluhr bis nahe an den Boden eingesenkt ward, so hörte ein danebenstehender Beobachter den Schall der Uhr gar nicht; erst durch einen dicht über der Wasseroberfläche gehaltenen Trichter hörte man ein wenig von den höchsten Tönen, diese aber so schwach, daß die Tonhöhe nicht mehr deutlich zu unterscheiden war.

Der Schall der Spieluhr wird an das Wasser kräftig übertragen, was u. A. daraus hervorgeht, daß dieselbe, in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäß versenkt, durch Vermittlung von Wasser und Glas den umgebenden Medien starke Bewegung mittheilt. Auch die Seitenwände des Beutels werden ziemlich kräftig erregt; denn hängt man den Beutel frei in der Luft auf, so wird ziemlich viel Schall an dieselbe abgegeben. Wie in diesem Falle die freie Luft, so wird, wenn der Kautschuckbeutel sich in dem Glascylinder befindet, das Luftvolum zwischen Glas und Beutel durch die Seitenwände des letzteren stark erschüttert; da aber dieses Luftvolum mit der äußeren Luft nicht communicirt und ferner die dicken Glaswände nicht merklich zu erschüttern vermag, so geht von der Bewegung desselben nichts an den umgebenden Raum über.

Führt man bei frei hängendem Beutel, indem die Spieluhr in der Tiefe schwebt, das Ohr an den Seitenwänden hinauf, so bemerkt man eine starke Abnahme des Schalles von unten nach oben. Dieser Versuch zeigt den Grund davon, daß durch die freie Wasseroberfläche so wenig Schall an die Luft gelangt. Denkt man sich ein oben offenes Gefäß mit absolut starren Wänden mit Wasser gefüllt, und an irgend einer Stelle des Wassers einen Stofs auf

dasselbe ausgeübt, etwa durch einen tönenden Körper, so wird dieser Stoß zwar nach allen Richtungen hin fortgepflanzt werden, aber wegen der Reflexion durch die starren Wände sich vorzugsweise an der freien Oberfläche äußern. Sind aber die Wände nachgiebig, so werden dieselben seitlich ausweichen, und nach Maafsgabe dieser Nachgiebigkeit eine Quantität Bewegung an die Luft abgegeben werden. Ist danach das Gefäß tief genug, und wird der Stoß an einer tiefen Stelle geführt, so wird nur wenig Bewegung an die freie Wasseroberfläche gelangen. Selbst die starken Töne einer Wassersirene können durch das beschriebene Isolationsverfahren ziemlich vollständig von der Luft abgehalten werden. Man hängt die Sirene an Fäden in den Kautschuckbeutel; das Zuleitungsrohr für das Wasser ist von Kautschuck. Erst wenn die Sirene sehr rasch umläuft, treten die hohen Töne schwach in die Luft aus; von dem Vorhandenseyn der tieferen im Wasser überzeugt man sich, indem man ein in den Gehörgang eingesetztes, unten durch eine Membran verschlossenes Glasrohr in das Wasser führt.

An der in dem mit Wasser gefüllten Beutel befindlichen Spieluhr wird das eine Ende der zu untersuchenden Leiter passend befestigt, deren anderes Ende direct oder durch Vermittlung eines Resonanzbodens mit dem Ohre verbunden ist.

In dieser Weise wurde der Schall der Uhr durch einen 460^{mm} langen, 6^{mm} dicken Kautschuckstab dem Ohre zugeleitet: es wurde ausschließlich die tiefe Begleitung des kleinen Musikstückes gehört, welches die Uhr spielte. Untersucht man verschiedene Stellen des Streifens, so findet man, daß nur in der Nähe der Schallquelle etwas von den höchsten Tönen wahrzunehmen ist.

Um zu untersuchen, ob der Luftwiderstand Einfluß auf diese Erscheinungen habe, wird die Spieluhr in einem luftleeren Gefäß an einem Kautschuckstreifen aufgehängt. Es gelangten durch den Aufhängpunkt und das Gefäß nur tiefe Töne an die Unterlage; ersetzte man den Kautschuckstreifen durch ein Bleirohr, so wurden nun hohe wie tiefe

Töne von einem Beobachter wahrgenommen, der das Ohr auf die Unterlage legte.

Es ist daraus zu schliessen, daß die Ursache der Schwächung der Töne bei der Leitung durch das Kautschuck nicht vom Luftwiderstande herrührt, sondern in der Natur des Kautschucks selbst begründet ist.

Stäbe aus Holz, Stahl, Glas, Blei, Wachs, von den Dimensionen des Kautschuckstreifens, pflanzten hohe wie tiefe Töne merklich gleichmäfsig fort. Selbst bei der Leitung des Schalles durch einen 30^m langen, schwach gespannten Kupferdraht von 0^{mm},2 Durchmesser war ein Unterschied in der Fortpflanzung höherer und tieferer Töne nicht zu erkennen. Als aber ein 11^m langer Bleidraht von 1 $\frac{1}{2}$ ^{mm} Durchmesser zwischen der Schallquelle und dem Ohre eingeschaltet ward, war von den höheren Tönen nichts mehr wahrzunehmen, während die tiefe Begleitung vollkommen scharf hervortrat.

Dasselbe Verhalten, wie die Kautschuck- und die längere Bleileitung zeigte ein 4^m,5 langes, schwach gespanntes Hanfseil; spannte man dasselbe ein wenig stärker, so traten sofort die höheren Töne zu den tieferen hinzu; der Kautschuckstreifen hingegen mußte sehr stark gespannt, nämlich auf etwa die dreifache Länge ausgezogen werden, damit die höchsten Töne sich auf etwas weitere Strecken in demselben fortpflanzten.

Mit diesen Versuchen hängt die ungleiche Schwächung zusammen, welche Töne verschiedener Höhe bei der Leitung durch Luft erleiden, die in Kautschuckröhren eingeschlossen ist.

Dem aus der Wasseroberfläche hervorragenden Ende eines mit der Spieluhr verbundenen Holzstabes ward, ohne dasselbe zu berühren, das eine Ende einer offenen Glasröhre genähert. Wurde das andere Ende in den Gehörgang eingesetzt, so hörte man das ganze Stück der Spieluhr, nur daß, besonders bei kurzen Röhren, einzelne Töne durch Resonanz besonders hervorgehoben wurden. Ersetzte man hingegen das Glasrohr durch ein Kautschuckrohr, so wurden bei hinreichender Länge der Leitung nur die tieferen Töne

wahrgenommen. Bei gleicher Wanddicke der Kautschuck-
hörte man durch ein engeres Rohr die höheren Töne
r, als durch ein weiteres. Um dies zu zeigen, genügt
wei Röhren von verschiedenem innern Durchmesser
zeitig in beide Ohren einzusetzen und die freien En-
er Schallquelle zu nähern. Drückt man jetzt den einen
len andern Schlauch zu, so kann man den Unterschied
Stärke und Zusammensetzung des von beiden Lei-
fortgepflanzten Schalles beurtheilen.

urch die Kautschuckwände hindurch findet eine be-
liche Abgabe von Schall an die Luft Statt. Diese
e, welche in freier Luft nicht deutlich wahrgenommen
trat hervor, als man die Kautschuckröhren in ein
es Glasrohr einlegte; die freien Enden des cylindri-
ringförmigen Raumes zwischen Kautschuck- und Glas
wurden durch Verkittung gegen den Eintritt des Schalls
ußen geschützt. Setzte man mittels eines seitlich in
Glasrohr angebrachten Tubus den genannten ringför-
Luft Raum mit dem Ohre in Verbindung, so ward der
kräftig wahrgenommen; dies fand nicht Statt, wenn
das innere Rohr ein Glasrohr war. Liegt das Kaut-
rohr in dem Glasrohr, so wird durch das erstere
Schall wahrgenommen, als wenn dasselbe sich in freier
efindet: offenbar weil das Glasrohr die Zerstreuung der
en Kautschuckwänden abgegebenen Bewegung hindert.
ernach hat man sich den Vorgang bei der Leitung
die Luft in Kautschuckröhren so vorzustellen, daß
chgiebigen, schlecht reflectirenden Wände des Rohres
die Schwingungen der Luft in Transversalschwingun-
ersetzt werden. Diese Transversalschwingungen des festen
hucks werden beim Fortschreiten geschwächt, und zwar
heren Tonschwingungen nach den zuerst beschriebenen
chen viel rascher, als die tieferen. Es werden sonach
system die höheren Töne bei der Leitung schneller
en geben, und die tieferen demselben länger erhalten
n. Dabei bleibt dahingestellt, ob vielleicht auch ein
chied in der Stärke der Reflexion durch die Kaut-

schuckwände für Tonschwingungen verschiedener Höhe Statt finde.

In ähnlicher Weise erklärt Helmholtz ¹⁾ den weicheren Klang der Holzpfеifen im Verhältniß zu den Metallpfеifen, indem die Wände der ersteren nicht so gut der Erschütterung durch die Schallwellen widerstehen, wobei die höheren Tonschwingungen leichter durch Reibung vernichtet zu werden scheinen.«

Es sind damit die Erscheinungen bei der Leitung des Schalles durch die Luft in Kautschuckröhren auf die Erscheinungen der Leitung des Schalles durch das feste Kautschuck zurückgeführt, und es handelt sich nunmehr um die Erklärung der ungleichen Schwächung von Tönen verschiedener Höhe bei der Leitung durch feste Körper.

2. Theil.

Wenn Schwingungen einzig und allein durch *elastische Kräfte* unterhalten werden, so ist mit einer Verkleinerung der Schwingungsdauer in einem und demselben Körper stets eine Verkleinerung der Wellenlänge (schwingenden Abtheilung) und damit eine Vergrößerung der mittleren molekularen Verschiebung bei gleicher Amplitude in den Schwingungsmaximis, untrennbar verbunden. Es war die Frage, ob in der Kleinheit der Schwingungsdauer, oder in der Kleinheit der Wellenlänge, oder in beiden Umständen die Ursache der stärkeren Dämpfung der höheren Töne gelegen war. Um diese beiden Momente zu sondern, hat der Verfasser *magnetische Kräfte* mit den elastischen *combinirt* und ist überdiß zu passend verlangsamten Torsionsschwingungen übergegangen, welche scharfen Messungen zugänglich sind. Denkt man sich an einem Faden einen Magneten aufgehängt, so kann man einzig durch Veränderung der Richtkraft des Magneten mittels eines passend gelegten anderen Magneten die Oscillationsdauer der Torsionsschwingungen ändern, deren dieß System fähig ist. Andererseits kann man den Faden verkürzen und die dadurch entstandene Aenderung der

1) Lehre von den Tonempfindungen, S. 153.

Schwingungsdauer des Systems durch passende Verschiebung des äußeren Magneten compensiren.

Diese Idee ward mit einer Art Drehwage ausgeführt. Um die Länge der Fäden ändern zu können, wurden dieselben am oberen Ende an einer Stange befestigt, die in der Röhre vertikal verschiebbar war; das untere Ende trug einen Wagebalken, welcher zur Aufnahme des Magneten die Form einer Rinne hatte und außerdem mit einem versilberten vertikalen Glasspiegel versehen war. Der Wagebalken war aus Holz, 16^{mm} breit, 9^{mm},5 hoch und 64^{mm} lang; er wog 18^{gr},2. Der Magnet war 77^{mm} lang und wog 3^{gr}. Das Trägheitsmoment des Ganzen ist nicht ermittelt worden. Dieses gegen Erschütterungen möglichst geschützte System konnte durch äußere magnetische Einflüsse zu Torsionsschwingungen angeregt werden. Ein in das Gefäß der Wage eingesetztes, planparalleles Glas erlaubte die Beobachtung der Ausschläge durch Skale und Fernrohr. Die Entfernung des Spiegels von der Skale betrug 1940^{mm}.

Es wurde bei den Versuchen stets dafür gesorgt, daß in der Gleichgewichtslage des Systems der Faden ohne Torsion war. Wenn dieses bewirkt und der Wagebalken zur Ruhe gekommen war, ward derselbe durch einen angehöerten Magneten abgelenkt und die Ausschläge notirt. Die durch den äußeren Magneten regulirte Schwingungsdauer ward mit Hülfe einer Secundenuhr ermittelt. Die Größe der Amplitüden und die Entfernung des äußeren Magneten hielten sich stets in solchen Gränzen, daß der Isochronismus größerer und kleinerer Schwingungen nicht gestört ward. — Es wurden Kautschuckfäden und dünne Seiden-, Glas- und Metallfäden untersucht.

Auf diese Weise hat sich zunächst ergeben, daß innerhalb der Elongationen von 6° und 2° aus der Gleichgewichtslage, auf welche Gränzen die Beobachtungen beschränkt wurden, die Reihe der Ausschläge sich sehr genau durch eine geometrische Reihe darstellen läßt, ein Gesetz der Abnahme, welches schon Gauss und Weber für dünne Metall- und Seidenfäden gefunden haben.

Zum Beleg dafür diene folgender Versuch.

Kautschuckfaden 325^{mm} lang. Schwingungsdauer $\tau = 8'',35$.

$$6\lambda = 0,081\,4021.$$

Beobachtet		Berechnet	Diff. in Skth.	Diff. in Bogensek.
Skalenth.	Corrig. Skalth.			
460	451,7			
379	374,3	374,5	+0,2 ^{mm}	+10,4
313	310,3	310,5	+0,2	10,4
258	256,4	257,4	+1	52
214	213,2	213,4	+0,2	10,4
177	176,5	176,9	+0,4	20,8
146	115,8	146,7	+0,9	46,8

Die beobachteten Zahlen sind nach dem Tangentengesetz corrigirt (Rubrik corrigirte Skalenth.). Das n -fache logarithmische Decrement $n\lambda$ ward aus einer Anzahl m beobachteter Ausschläge berechnet, welche um die Zeit $n\tau$ (wo τ die Dauer einer ganzen Schwingung bedeutet) von einander abstanden und zwar nach einer von O. E. Meyer zu ähnlichem Zweck benutzten Formel

$$n\lambda = \frac{2}{m \cdot m + 1} \cdot \sum_{r=1}^{m-1} \log \frac{a_0}{a_r}$$

wo $a_0, a_1 \dots a_m$ die beobachteten Ausschläge bedeuten. Mit dem so erhaltenen Werth von $n\lambda$ ward eine Anzahl anderer, gleichfalls um die Zeit $n\tau$ von einander abstehender Ausschläge berechnet. Man sieht, daß die Differenzen der beobachteten und berechneten Werthe sich durchweg innerhalb der Grenzen des möglichen Beobachtungsfehlers halten, welcher, 1 Skalenth. entsprechend, bei den kleinsten Elongationen $\frac{1}{138}$, bei den größten $\frac{1}{416}$ der ganzen Elongation betrug.

Danach wird die Bewegung des Systems dargestellt durch die Formel:

$$x = A \cdot e^{-\alpha t} \cdot \cos nt,$$

wo

- x die Elongation aus der Gleichgewichtslage in Winkelgraden,
 A die Elongation zur Zeit $t = 0$,
 n die Schwingungszahl in der Zeit 2π ,
 ε eine Gröfse bedeutet, welche für jeden Versuch eine Constante ist.

In dieser Formel ist die Gröfse ε umgekehrt proportional der Zeit, innerhalb welcher die Amplitude von a auf $\frac{1}{n}a$ reducirt wird, also *Maafs der Dämpfung*. Es setzt ferner jenes Gesetz, wie bekannt, eine dämpfende Kraft voraus, proportional und entgegengesetzt der Geschwindigkeit; *Maafs der dämpfenden Kraft* bezogen auf die Einheit der Geschwindigkeit ist das Product $\varepsilon \cdot M$, wo M das Trägheitsmoment bedeutet. Da nun bei den Versuchen nur die Länge der Fäden geändert ward, der Wagebalken aber nebst Zubehör immer derselbe blieb, so blieb auch das Trägheitsmoment bei allen Versuchen merklich constant. Es kann danach die Gröfse ε sowohl als *Maafs der Dämpfung*, wie als *Maafs der dämpfenden Kraft* betrachtet werden.

Man könnte die relative Gröfse der dämpfenden Kraft, auf deren Ermittlung die Versuche hinzielen, herleiten, indem man unmittelbar die Zeit beobachtet, innerhalb deren die Amplitude von a auf $\frac{1}{n}a$ reducirt wird. Sicherer findet man jene Gröfse aus dem logarithmischen Decrement, nämlich durch Division desselben durch die Schwingungsdauer. In dieser Weise hat der Verfasser die Bestimmung der Gröfse ε ausgeführt.

Es war das erste Ziel des Verfassers, die Abhängigkeit der Dämpfung von der Schwingungsdauer ¹⁾ aufzufinden, und wurden zu diesem Zweck zuerst Beobachtungen im luftgefüllten Raume angestellt.

Die folgenden Tabellen enthalten einen Theil der ermittelten Zahlen. L bedeutet die Länge der Fäden.

1) Aus Versuchen von W. Thomson (*Phil. Mag.* 1865, IV. series) über die Viscösität von Metalldräthen lassen sich keine Schlüsse ziehen zur Beantwortung der hier behandelten Frage.

Kautschuckfäden $L=328\text{mm}$		$L=164\text{mm}$		$L=82\text{mm}$	
τ	ϵ	τ	ϵ	τ	ϵ
13,63	0,001 76	12,26	0,002 86		
8,72	0,001 49	8,3	0,002 38	7,6	0,003 26
5,13	0,001 27	5,17	0,001 88	5,23	0,002 88
2,87	0,001 28	2,7	0,001 57	2,65	0,002 11

Glasfaden $L=330\text{mm}$		Seidenfaden $L=330\text{mm}$		Kupferfaden ¹⁾ $L=320\text{mm}$	
τ	ϵ	τ	ϵ	τ	ϵ
7,90	0,000 78	7,65	0,000 69	7,17	0,000 83
4,6	0,000 86	4,97	0,000 79	4	0,000 90

Bei näherer Betrachtung dieser Zahlen (welche im Allgemeinen in der fünften Decimalstelle um vier Einheiten unsicher sind) zeigt sich: Für Kautschuckfäden nimmt im Allgemeinen die Dämpfung mit wachsender Schwingungsdauer bedeutend zu.

Nur für den längsten untersuchten Kautschuckfaden (von 328mm) tritt für kleine Werthe der Schwingungsdauer keine Zunahme mehr ein, sondern sogar eine kleine Abnahme.

Wie dieser längste Kautschuckfaden sich für kleine Werthe der Schwingungsdauer verhält, so verhalten sich alle übrigen untersuchten Fäden (feine Seiden-, Glas-, Metallfäden) für alle untersuchten Werthe der Schwingungsdauer, nämlich bei allen zeigt sich eine Abnahme der Dämpfung mit wachsender Schwingungsdauer.

Diese Complication der Erscheinungen konnte davon herrühren, daß die beobachtete GröÙe ϵ eine zusammengesetzte war. Die dämpfenden Kräfte, welchen das schwingende System unterliegt, sind nämlich theilweise auÙerhalb desselben, im Luftwiderstand, theilweise innerhalb desselben, im Faden gelegen. Es ist also die GröÙe ϵ die Summe

1) Die Durchmesser der angewandten Metallfäden betrugen kaum $\frac{1}{10}\text{mm}$ die der Kautschuckfäden etwas über 1mm .

zweier Größen, deren eine dem Luftwiderstand, deren andere, welche wir suchen, dem Faden zufällt. Es schienen nun die erhaltenen Resultate darauf hinzudeuten, daß die beiden Theile, aus denen die Dämpfung zusammengesetzt war, sich im entgegengesetzten Sinne mit der Schwingungsdauer änderten. Diese Vermuthung bestätigte sich, als der Verfasser die Versuche im luftleeren Raume anstellte.

Es wurde dazu der Drehwage folgende Gestalt gegeben (s. Fig. 5 Taf. I).

Die Röhre trug oben eine ringförmige Messingplatte; die obere Deckplatte war ebenfalls aus Messing, und beide Platten waren auf einander abgeschliffen. Die Deckplatte war durchbohrt und trug eine Stopfbüchse, in welcher eine 9^{mm} dicke Stange aus Messing vertical verschiebbar war. An dem untern Ende dieser Stange befand sich die Vorrichtung zur Befestigung des oberen Fadenendes. Das Gefäß der Wage war ein cylindrisches Glasgefäß (220^{mm} hoch; lichter Durchmesser 130^{mm}) mit abgeschliffenem Rand; der Deckel desselben eine auf diesem Rand abgeschliffene Messingplatte ¹⁾. Von derselben führte ein T-förmiges Rohr einerseits zur Luftpumpe, anderseits zu einem Manometer; durch einen Metallhahn konnte der Apparat mit dem Manometer von der Luftpumpe abgeschlossen werden. Zur Beobachtung der Schwingungen war in das Glasgefäß nahe dem unteren Boden eine planparallele Glasplatte eingesetzt. Der Luftdruck konnte in diesem Apparat auf $\frac{1}{2}$ " erniedrigt werden und änderte sich nicht merklich während eines Versuchs.

Mit diesem Apparat hat sich ergeben, daß im luftverdünnten Raum für alle Fäden die Dämpfung mit der Schwingungsdauer zunimmt. So ward beispielsweise erhalten ²⁾:

1) Der Magnet befand sich in den Versuchen 150^{mm} unter der Messingplatte. Dieselbe hatte unter diesen Umständen keinen Einfluß auf das logarithmische Decrement der Schwingungen; denn dieses änderte sich nicht, wenn man unter den Boden des Gefäßes Kupferplatten schob, die nur 70^{mm} von dem Magneten entfernt waren. (Das Gefäß ist in der Figur durch ein Versehen viel zu flach gezeichnet, so daß der Magnet der Messingplatte zu nahe gerückt ist.)

2) Bei diesen Versuchen ward ein etwas schwererer Magnetstab angewandt, als bei den übrigen.

Luftdruck = $\frac{1}{2}$ "					
Kautschuckfaden $L=320\text{mm}$		Glasfaden		Metallfaden	
τ	ϵ	τ	ϵ	τ	ϵ
9",8	0,001 32	7",58	0,00051	8",18	0,000 38
4 ,65	0,000 81	4 ,36	0,000 38	4 ,98	0,000 32.

Es ist daraus zu schliessen, dass die Dämpfung durch den inneren Widerstand mit der Schwingungsdauer zunimmt. d. h. dass durch denselben *bei gleicher Fadenlänge die langsameren Schwingungen stärker gedämpft werden, als die rascheren*¹⁾. In Bezug auf dieses Ergebniss erinnert der Verfasser an die Ansicht, welche W. Weber²⁾ über diejenige Ursache der Abnahme der Schwingungsamplituden fester Körper aufgestellt hat, die in der Natur der festen Körper selbst begründet ist. W. Weber zeigt, dass das von ihm entdeckte Phänomen der elastischen Nachwirkung eine Verminderung der Schwingungsamplituden herbeiführen müsse. Es ist nun a priori wahrscheinlich, dass die Nachwirkung einen um so stärkeren Effect äussern müsse, je langsamer die Schwingungen geschehen; was mit des Verfassers Versuchen, nach welchen langsamere Torsionsschwingungen eines Fadens durch den inneren Widerstand stärker gedämpft werden, als raschere, im Einklang ist.

Nimmt man an, dass bei den Dimensionen des angewandten Apparates der Luftwiderstand durch die Evacuirung ziemlich vollständig eliminirt wird, so kann man aus zwei correspondirenden Beobachtungen im luftgefüllten und luftverdünnten Raum die Dämpfung durch den Luftwiderstand angenähert herleiten. In der folgenden Tabelle bedeutet $\alpha + \gamma$ die im luftgefüllten Raum, γ die im luftleeren Raum beobachtete Dämpfung. Die mit α bezeichnete Columne enthält die Differenzen entsprechender Zahlen der beiden vorhergehenden Columnen.

1) Die angewandte Methode, den Luftwiderstand zu eliminiren, ist zwar nach O. E. Meyer (Pogg. Ann. Bd. 128, S. 576 ff.) nicht strenge, genügt aber, um den Sinn der Aenderung der gesuchten Grösse mit der Schwingungsdauer nachzuweisen.

2) Pogg. Ann. Bd. 34.

Metallfaden.

τ	$\alpha + \gamma$	γ	α
8",7	0,00092	0,00061	0,00031
5 ,9	0,00096	0,00054	0,00043
4 ,9	0,00098	0,00052	0,00046
3 ,7	0,00103	0,00050	0,00054.

Es nimmt danach die Dämpfung durch den Luftwiderstand mit wachsender Schwingungsdauer ab. Dies ist in Uebereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen von Stokes ¹⁾, nach welchen in der That durch die innere Luftreibung schnellere Schwingungen fester Körper in der Luft stärker gedämpft werden, als langsamere; und bei so langsamen Schwingungen, wie sie in den beschriebenen Versuchen angewandt wurden, ist die innere Luftreibung die einzige Ursache des Luftwiderstandes.

Es ändern sich folglich die Dämpfung durch den Luftwiderstand und die Dämpfung durch den inneren Widerstand im entgegengesetzten Sinne mit der Schwingungsdauer und es erklären sich sonach die im luftgefüllten Raum erhaltenen Resultate dadurch, daß bei den dünnen Metall-, Glas- und Seidenfäden die Aenderung der Dämpfung durch den Luftwiderstand die Aenderung der Dämpfung durch den inneren Widerstand überwog, während bei den stärker dämpfenden, dickeren Kautschuckfäden der umgekehrte Fall eintrat.

Es ist im Vorigen nur von der Abhängigkeit der von dem inneren Widerstand herrührenden Dämpfung von der Schwingungsdauer (bei constanter Fadenlänge) die Rede gewesen. Was die Abhängigkeit dieser Dämpfung von der Fadenlänge (bei constanter Schwingungsdauer) betrifft, so hat sich ergeben, daß die Dämpfung mit abnehmender Länge der Fäden zunimmt; d. h. daß bei gleicher Schwingungsdauer kürzere Fäden eine stärkere Dämpfung hervorbringen, als längere. So ward beispielsweise erhalten für Kautschuckfäden:

1) *Transact. of the Cambridge Philos. Society* t IX, part. II.

Luftverdünnter Raum

$\tau = 5'',9$		$\tau = 4''$	
L	ϵ	L	ϵ
310 ^{mm}	0,000 86	310 ^{mm}	0,000 71
160	0,00 199	160	0,00 154
85	0,00 295	85	0,00 214

Wenn man die Schwingungsversuche auf die Schallleitungsversuche anwenden will, so muß man die Annahme machen: daß die von dem innern Widerstand herrührende Dämpfung bei den tönenden Schwingungen fester Körper in demselben Sinne von der Schwingungsdauer und der Größe der schwingenden Abtheilungen abhängt, wie es sich für die langsamen Torsionsschwingungen herausgestellt hat.

Geht man von dieser Annahme aus, so kann die Ursache davon, daß die höheren Töne bei der Fortleitung durch feste Conductoren stärker gedämpft werden, als die tieferen, nicht darin liegen, daß bei den höheren Tönen die Schwingungen rascher geschehen; denn es werden nach den Schwingungsversuchen gerade die langsameren Schwingungen bei gleicher Wellenlänge durch den inneren Widerstand stärker gedämpft, als die rascheren. Die Ursache davon kann vielmehr nur darin liegen, daß bei den höheren Tönen kleinere schwingende Abtheilungen (Wellenlängen) gebildet werden; nach den Schwingungsversuchen nämlich wird in kürzeren Wellen (bei gleicher Schwingungsdauer) eine größere dämpfende Kraft entwickelt, als in längeren¹⁾.

Wie bei einem und demselben Körper höhere Töne kleineren Wellenlängen entsprechen, so entspricht bei zwei verschiedenen Körpern die kleinere Schallgeschwindigkeit bei gleicher Tonhöhe kleineren Wellenlängen. Es muß danach von zwei verschiedenen Körpern bei gleichem specifischen inneren Widerstand und unter sonst gleichen Um-

1) Es kommt dazu, daß die zu bewegende Masse einer kleinern schwingenden Abtheilung kleiner ist, als die einer größern, so daß aus doppeltem Grunde das Verhältniß der *dämpfenden Kraft zu der bewegten Masse*, von welcher die *Dämpfung* abhängt, für die kürzeren Wellen einen größeren Werth hat, als für die längeren.

ständen die Dämpfung gleich hoher Töne größer seyn für den Körper mit der kleineren Schallgeschwindigkeit.

Bei den Schwingungsversuchen haben alle angewandten Fäden qualitativ gleiches Verhalten in Bezug auf die Dämpfung gezeigt; bei den Schallleitungsversuchen hat sich ein Unterschied in dem Verhalten der verschiedenen angewandten Leitungen in so weit ergeben, als nur bei einer beschränkten Anzahl (Kautschuckstab, schwach gespanntes Hanfseil, dünner Bleidraht) ein Unterschied in der Dämpfung für die höheren und tieferen Töne hervortrat. Dieses Verhalten könnte davon herrühren, daß der specifische innere Widerstand für die Körper, aus denen die andern Leitungen gebildet waren, einen zu kleinen Werth hatte. Es ist aber wahrscheinlich nur darin begründet, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen bei den anderen Leitungen eine zu große war. Es muß nämlich mit wachsender Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen in den Schallleitungsversuchen der Unterschied in der Intensität des Schalles an den beiden Enden des Leiters aus doppeltem Grunde abnehmen: erstens nach dem oben Gesagten deshalb, weil mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit die Wellenlängen wachsen, zweitens deshalb, weil mit wachsender Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei gleicher Länge der Schall leitenden Strecke die Wirkungszeit der dämpfenden Einflüsse abnimmt.

III. *Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Röhren; von Dr. Adolf Seebeck.*

Kundt hat bei seinen Versuchen über die Schallgeschwindigkeit der Gase gefunden, daß dieselbe in Röhren eine wesentliche Veränderung erleidet und seine Versuche bereits in dem Bericht der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom 19. December 1867 mitgetheilt.

Schon ein Jahr früher hatte ich — allerdings zu einem anderen Zweck — auf Veranlassung des Hrn. Prof. Quincke Versuche angestellt, welche qualitativ dasselbe Resultat ga-

ben, dafs nämlich die Schallgeschwindigkeit in Röhren geringer ist, als im freien Raume, und dafs sie mit dem Querschnitt der Röhren abnimmt.

Leider fehlte es mir damals zur weiteren Ausführung dieser Arbeit an Zeit, und auch, als der erwähnte Aufsatz von Kundt erschien, dessen Angaben mit dem, was ich gefunden hatte, so gut übereinstimmten, war es mir nicht möglich, meine Versuche wieder aufzunehmen, sondern erst im vorigen Winter und Frühjahr konnte ich dieser Arbeit einige Mufestunden widmen.

Die Vermuthung, welche Kundt a. a. O. und auch später in der ausführlichen Beschreibung seiner Versuche ¹⁾ ausspricht, dafs nämlich die Abnahme der Schallgeschwindigkeit durch Wärmeabgabe an die Röhrenwände bedingt sey, hat inzwischen Kirchhoff ²⁾ einer theoretischen Untersuchung unterworfen, bei welcher er für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles die Formel findet:

$$a\left(1 - \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi \cdot n}}\right),$$

wo

a die Schallgeschwindigkeit im freien Raume,
 r den Radius des Röhrenquerschnitts,
 n die Schwingungszahl des betreffenden Tones und
 γ eine von der Wärmeleitung und Reibung abhängige Constante bedeutet.

Diese Formel stimmt mit der überein, welche früher von Helmholtz ³⁾ unter Berücksichtigung der Reibung abgeleitet worden ist, nur dafs dort statt der Constanten γ eine andere k steht, welche die Reibungsconstante der Luft bedeutet.

Inzwischen ist ferner die umfangreiche Arbeit von Regnault über die Schallgeschwindigkeit in Röhren ⁴⁾ erschienen. Er hat ebenfalls gefunden, dafs dieselbe in engeren

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 337 und 527.

2) Ebd. Bd. 134, S. 177.

3) Verhandlungen des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg, Bd. III, S. 16 (27. Febr. 1863).

4) *Mém. de l'académie des sciences de l'institut impérial de France* T. XXXVII, première partie.

Röhren geringer ist, als in weiten. Seine Versuche beschäftigen sich indessen theils mit starken durch Pulverexplosionen erzeugten Erschütterungen, theils mit musikalischen Klängen, die als eine Summe einfacher Töne anzusehen sind. So wichtig daher die Resultate der Regnault'schen Untersuchungen sind, so behandeln sie doch meist theoretisch ziemlich complicirte Phänomene und können daher nicht zur Prüfung der Kirchhoff'schen resp. Helmholtz'schen Formel benutzt werden, — Formeln, welche erstens einfache Töne voraussetzen, und weiter, daß der Querschnitt der betreffenden Röhre gleichmäßig bewegt wird. — In wie weit meine Versuche diesen Voraussetzungen entsprechen, wird aus der Beschreibung derselben zu ersehen seyn.

Den größten Theil derselben hatte ich bereits vollendet, als in diesen Annalen (Bd. 136, S. 296) ein Aufsatz von Hrn. Schneebeli erschien, welcher, durch Hrn. Kundt veranlaßt, dieselbe Frage mit der im Wesentlichen gleichen Methode untersucht hat.

Da indessen die Versuche des Hrn. Schneebeli, wenn auch vielleicht in einiger Beziehung mannigfaltiger, doch für die einzelnen Fälle nicht so genau und zahlreich zu seyn scheinen, auch jenen einfachen theoretischen Voraussetzungen nicht so vollkommen entsprechen, wie die meinigen, da mir ferner die Schlüsse, welche Hr. Schneebeli daraus zieht, nicht immer ganz scharf zu seyn scheinen, und da meine Resultate zum Theil andere sind; so halte ich die Veröffentlichung meiner Beobachtungen nicht für unangemessen.

Bevor ich indessen zu der Beschreibung derselben übergehe, fühle ich mich gedrungen, Hrn. Prof. Quincke den wärmsten Dank auszusprechen für die mannigfache Unterstützung, welche er mir bei dieser meiner Arbeit hat zu Theil werden lassen.

Die Messungen wurden mit einem Quincke'schen Interferenzrohr angestellt, wie solche in diesen Ann. Bd. 128, S. 190, Tab. VI Fig. 6 beschrieben sind; nur war die Gestalt meiner Röhren etwas anders und so, wie es in Fig. 6 Taf. I angedeutet ist.

Wird hier bei A ein Ton erregt, so wird derselbe an dem Stempel s bei B reflectirt werden, die directe und reflectirte Welle werden einen stehenden Wellenzug bilden, dessen Bäuche um ungerade Vielfache der Viertelwellenlänge des Tones $\left((2n - 1)\frac{\lambda}{4}\right)$ und dessen Knoten um gerade Vielfache derselben $\left(2n\frac{\lambda}{4}\right)$ von dem Stempel entfernt sind.

Wird also der Stempel so eingestellt, daß die Strecke BC $(2n - 1)\frac{\lambda}{4}$ beträgt, so wird das Ohr, welches mit der bei C abgezweigten Röhre CD durch einen Kautschuckschlauch verbunden ist, ein Minimum der Tonstärke empfinden. Denn in diesem Falle liegt bei C ein Wellenbauch, d. h. es findet hier ein Maximum der Bewegung, aber ein Minimum der Dichtigkeits- oder Druckänderung statt; von der Druckänderung aber muß die Bewegung des Trommelfelles abhängen, da dasselbe nur von einer Seite frei ist.

Ein solches Interferenzrohr giebt demnach ein Mittel in die Hand, durch Beobachtungen mit dem Ohr die Wellenlängen verschiedener Töne in verschiedenen Röhren zu bestimmen. Denn man braucht nur die Entfernung des Stempels von dem Zweigrohr (in Fig. 6 Taf. I, die Strecke BC) zu messen, nachdem man den Stempel so eingestellt hat, daß die Tonstärke ein Minimum ist, so hat man damit die Viertelwellenlänge $\left(\frac{\lambda}{4}\right)$ des Tones gefunden.

Ist aber die Viertelwellenlänge des betreffenden Tones bestimmt, so kann man daraus die Schallgeschwindigkeit (v) berechnen, wenn man nur die Schwingungszahl (n) des angewandten Tones kennt, denn es ist:

$$v = n \cdot \lambda.$$

Die angedeuteten Messungen lassen also eine Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Röhren, für verschiedene Töne zu und gewähren vor der von Kundt angewandten Methode ¹⁾ den Vortheil, daß kein Staub in den Röhren nöthig ist und daß man reine, nahezu einfache Töne

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 337 und S. 527.

anwenden kann, welche die Kundt'sche Methode, die sich longitudinal tönender Stäbe bedienen muß, ausschließt.

Die Methode besitzt außerdem, wie aus den unten mitgetheilten Versuchen hervorgeht, eine genügende Genauigkeit. Indessen läßt sich nicht läugnen, daß bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeit aus den Viertelwellenlängen sich alle etwaigen Beobachtungsfehler durch die Multiplication mit der Schwingungszahl des Tones bedeutend vergrößern, — ein Mangel übrigens, mit dem alle indirecten Methoden behaftet sind.

Es kam mir daher vor Allem darauf an, die Einstellungen so genau, als möglich zu machen und eine so bedeutende Zahl von Versuchen anzustellen, daß das aus ihnen gezogene Mittel mit großer Wahrscheinlichkeit als richtig angesehen werden kann. Durch längere Uebung schärfte sich denn auch mein Ohr für die Einstellungen so weit, daß — besonders für die nicht zu tiefen Töne — die Einstellungen nur zwischen 1 bis 3 Millimetern schwankten und die Mittelwerthe aus verschiedenen Beobachtungsreihen nur sehr kleine Differenzen zeigten, welche — bei den Versuchen mit einfachen Glasröhren wenigstens — den Werth von 1 Millimeter kaum erreichten.

Hr. Schneebeli — auf dessen Arbeit ich hier noch einmal zurückkommen muß — hat seine Messungen derart angestellt, daß er ein Quincke'sches Interferenzrohr anwandte, wie es a. a. O. Tab. VI Fig. 6 angedeutet ist, und an dasselbe verschiedene Röhren ansetzte, in denen er mit einem Stempel immer zwei Einstellungen machte, von denen die eine der Entfernung $\frac{\lambda}{4}$, die andere der Entfernung $3\frac{\lambda}{4}$ des Stempels von der Zweigstelle entsprach. Die Differenz beider Einstellungen giebt dann $\frac{\lambda}{2}$.

Diese Methode gewährt den Vorthail, daß die Zweigstelle selbst weiter gar nicht in Betracht kommt, daß also alle etwaigen Fehler, die von der Gestalt derselben herrühren könnten und ebenso ein etwaiger störender Einfluß, den die Reflexion an dem Stempel veranlassen könnte, eliminirt

werden. Dieser Vorthail ist indessen illusorisch, da bei den Einstellungen für $3\frac{\lambda}{4}$ die Intensität der reflectirten Tonwelle bereits so geschwächt ist, daß die Einstellungen der erforderlichen Genauigkeit entbehren. Ich habe dies einmal bei meinen eigenen Beobachtungen erfahren, dann aber beweisen es die Versuchsreihen, welche Hr. Schneebeli mittheilt; namentlich halte ich die Messungen, welche in einer mit Tuch ausgekleideten Röhre angestellt sind, für unzureichend und daher auch die daraus gezogenen Schlüsse für unberechtigt ¹⁾.

- 1) Ich habe zu den Versuchsreihen, welche Hr. Schneebeli mittheilt, die mittleren Fehler berechnet. Die erste derselben, welche in einem Messingrohr von 41,5^{mm} Durchmesser mit der Gabel ut_4 (d. i. c_2) angestellt wurde (Pogg. Ann. Bd. 136, S. 302), ergiebt für die Einstellungen auf $\frac{\lambda}{4}$ den mittleren Fehler 2,1^{mm}, für die auf $3\frac{\lambda}{4}$ 2,3^{mm}.

Das giebt für die aus $\frac{\lambda}{2}$ berechnete Schallgeschwindigkeit den mittleren Fehler 4,5^{met}. Hr. Schneebeli berechnet aus dieser Versuchsreihe die Schallgeschwindigkeit:

$$v_0 = 330,27^{\text{met}}$$

ein Werth, der sich um nicht viel mehr als 2^{met} von dem Werthe der Schallgeschwindigkeit im freien Raume unterscheidet, also etwa um die Hälfte jenes mittleren Fehlers.

Ist schon hier die Unsicherheit der Bestimmung ziemlich groß, so ist dies in noch viel bedeutenderem Maasse bei der Versuchsreihe mit einer tuchgefütteten Röhre der Fall. Denn dort sind die Abweichungen bedeutend größer und der mittlere Fehler für den berechneten Werth der Schallgeschwindigkeit würde sich jedenfalls so groß herausstellen, daß die auffallende Erscheinung einer Abnahme derselben unter den Newton'schen Werth von 270^{met} mindestens als sehr zweifelhaft erscheinen würde. Eine Berechnung jenes mittleren Fehlers ist nach den gegebenen Zahlen nicht möglich, weil dieselben — wie es scheint mehrere — Druckfehler enthalten, so daß die angegebenen Mittelwerthe mit denen, welche sich aus den Zahlenreihen berechnen lassen, nicht übereinstimmen. Das Gleiche gilt übrigens auch von jener zuerst erwähnten Versuchsreihe, nur sind dort die Abweichungen unbedeutender und die berechneten Mittelfehler werden daher der Wirklichkeit sehr nahe kommen.

Auf Messungen in einer tuchgefütteten Röhre komme ich später noch zurück (s. w. u.).

Ich wandte daher Röhren an von der in Fig. 6 Taf. I gezeichneten Gestalt, bei welchen, wie sich zeigen wird, die Einstellungen auf $\frac{\lambda}{4}$ genügen, um dieß zu bestimmen.

Bei dieser Gestalt der Interferenzröhre hat man den Vorthail, daß beide Schallstrahlen, der directe und reflectirte, keine Umbiegung zu erleiden haben, wodurch sie möglicherweise beeinflusst werden könnten.

Das Ende des Kautschuckschlauches, welcher über das Zweigrohr *CD* geschoben war, steckte ich in das rechte Ohr, während das linke mit einem Spiegellackpfropfen verstopft wurde.

Als Tonquellen wandte ich Stimmgabeln an, die an einen auf Kautschuckröhren liegenden Klotz festgeschraubt waren und ziemlich dicht vor dem offenen Röhrenende bei *A* aufgestellt wurden, wie dieß in Fig. 6 Taf. I angedeutet ist. Sie wurden mit einem Hammer aus Kautschuck angeschlagen und ihre Zinken mußten dann so gegen die Oeffnung der Röhre stoßen, daß — wie es die theoretische Entwicklung von Kirchhoff¹⁾ verlangt — anzunehmen ist, daß die Lufttheilchen eines Querschnittes im Rohre gleichmäßig parallel der Röhrenaxe bewegt wurden²⁾.

Bei weiteren Röhren allerdings, deren Durchmesser größer ist, als die Breite der Gabelzinken (circa 14^{mm}) wird nicht mehr der ganze Querschnitt des Rohres gleichmäßig gestoßen, sondern nur der mittlere Theil desselben, und es ist dieß möglicher Weise von Einfluß auf die Schallbewe-

1) Pogg. Ann. Bd. 134, S. 177.

2) Befestigt man — wie dieß Hr. Schneebeli gethan — die Gabeln auf Resonanzkästen und verbindet diese durch Kautschuckschläuche mit den Interferenzröhren, so ist der Effect zwar ungetähr derselbe, wie ich aus früheren zahlreichen Versuchsreihen ersehen kann. Da aber die Bewegung der Luft in dem Resonanzkasten einer Stimmgabel nicht als überall gleichmäßig anzusehen ist und jedenfalls nicht als eine solche, daß durch sie die Luft in dem Querschnitt der Röhre in jene einfache von der Theorie angenommene Bewegung versetzt würde, so habe ich bei meinen späteren, hier allein ausführlicher mitzutheilenden Versuchen immer jene zuvor beschriebene Art, die Gabeln aufzustellen, angewandt.

gung in dem Rohre, wie aus den später folgenden Tabellen zu ersehen ist.

Neben der Röhre war parallel zu derselben ein Millimetermaafsstab aus Glas befestigt, an welchem die Einstellungen des Stempels abgelesen wurden. Der Stempel selbst war aus Kork und an einem Messingdraht beweglich.

Die Viertelwellenlänge wurde dann von der Mitte des engen 4 bis 5^{mm} inneren Durchmesser enthaltenden Zweigrohres *CD* an gerechnet; denn es ist anzunehmen, dafs der Ton am schwächsten gehört wird, wenn gerade in der Mitte dieses Nebenrohres (in Fig. 6 Taf. I bei der Marke *c*) die Dichtigkeitsänderung ein Minimum ist, d. h. wenn hier ein Wellenbauch liegt.

Dafs diese Annahme gerechtfertigt ist, und dafs die so gemessenen Werthe von $\frac{\lambda}{4}$ mit denen übereinstimmen, welche man durch eine zweifache Einstellung auf $\frac{\lambda}{4}$ und $3\frac{\lambda}{4}$ erhält, davon habe ich mich durch eine Anzahl von Versuchen überzeugt, welche mit einer ziemlich hohen Gabel — nahezu b_2 — angestellt wurden. Bei ihr war eine Einstellung auf $3\frac{\lambda}{4}$ noch sehr gut möglich und fast ebenso genau, als auf $\frac{\lambda}{4}$. Die folgende Tabelle I zeigt, dafs zwischen den nach der oben beschriebenen Methode direct angestellten Messungen von $\frac{\lambda}{4}$ und denen, welche aus zwei Einstellungen auf $\frac{\lambda}{4}$ und $3\frac{\lambda}{4}$ hervorgehen, ein irgendwie erheblicher Unterschied nicht besteht.

Tabelle I.

Versuche in einem Glasrohr, dessen innerer Durchmesser $2r = 9,0\text{mm}$,
mit einer Stimmgabel nahezu von der Höhe b_2 .

1.		2.		3.	
$\frac{\lambda}{4}$	$3 \frac{\lambda}{4}$	$\frac{\lambda}{4}$	$3 \frac{\lambda}{4}$	$\frac{\lambda}{4}$	$3 \frac{\lambda}{4}$
96 ^{mm}	285 ^{mm}	95 ^{mm}	284 ^{mm}	96 ^{mm}	284 ^{mm}
95	284	96	285	94	286
96	284	95	288	95	284
96	285	95	287	95	284
96	284	95	285	96	287
96	285	95	286	95	285
95	287	95	285	94	285
96	286	96	286	96	284
95	287	96	284	95	286
96	286	95	286	94	285
95,7 ^{mm}	285,4 ^{mm}	95,3 ^{mm}	285,6 ^{mm}	95,0 ^{mm}	285,0 ^{mm}
$3 \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2}$		$3 \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2}$		$3 \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2}$	
$= 189,7\text{mm}$		$= 190,3\text{mm}$		$= 190,0\text{mm}$	
$\frac{\lambda'}{4} = 94,85\text{mm}$		$\frac{\lambda'}{4} = 95,15\text{mm}$		$\frac{\lambda'}{4} = 95,0\text{mm}$	
$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = + 0,85\text{mm}$		$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = + 0,15\text{mm}$		$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = 0$	

4.		5.	
$\frac{\lambda}{4}$	$3 \frac{\lambda}{4}$	$\frac{\lambda}{4}$	$3 \frac{\lambda}{4}$
95 ^{mm}	285 ^{mm}	96 ^{mm}	285 ^{mm}
96	286	95	286
96	287	95	287
95	286	95	284
95	284	96	287
95	286	95	286
96	286	95	284
95	288	95	286
95	288	96	287
95	285	94	286
95,3 ^{mm}	286,1 ^{mm}	95,2 ^{mm}	285,8 ^{mm}
$3 \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2} = 190,8\text{mm}$		$3 \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda'}{2} = 190,6\text{mm}$	
$\frac{\lambda'}{4} = 95,4\text{mm}$		$\frac{\lambda'}{4} = 95,3\text{mm}$	
$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = - 0,1\text{mm}$		$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda'}{4} = - 0,1\text{mm}$	

Die Versuche wurden nun so angestellt, daß immer eine Reihe von 10 Beobachtungen hintereinander folgte. Zu Anfang und zu Ende wurde an einem neben dem Interferenzrohr liegenden Thermometer die Temperatur abgelesen und nach der hieraus sich ergebenden Mitteltemperatur der Mittelwerth von $\frac{\lambda}{4}$ auf 0° reducirt nach der Formel:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_t}{V 1 + \alpha t},$$

wo α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft und t die Temperatur in Graden der hunderttheiligen Skala bedeutet.

Um eine Reduction auf trockne Luft überflüssig zu machen — es wäre dazu ein Psychrometer und Barometer nöthig gewesen, und diese standen mir nicht zu Gebote — legte ich in die Röhre einige Zeit vor Beginn der Versuche etwas Chlorcalcium; dasselbe wurde während der Versuche herausgenommen, in der Nähe der Röhre hatte ich aber noch eine kleine Schale mit Chlorcalcium aufgestellt, damit die Luft möglichst ausgetrocknet würde. Ich glaube übrigens, daß die geringe Feuchtigkeitsmenge, welche etwa mitunter nach einer längeren Reihe von Versuchen sich hätte ansammeln können, ohne wesentlichen Einfluß auf dieselben geblieben ist; wenigstens war an den Einstellungen ein solcher Einfluß nicht zu bemerken.

Die angewandten Gabeln c_2, g_1, e_1, c_1 sind von König in Paris angefertigt; es war daher nicht nöthig, ihre Schwingungszahlen (512, 384, 320, 256) noch besonders zu prüfen. Hr. Prof. Quincke hatte die Güte, mir dieselben zu leihen; ebenso verdanke ich ihm die Benutzung der vorher erwähnten Gabel von der ungefähren Höhe b_2 , welche dem physikalischen Cabinet der Königlichen Gewerbe-Academie zu Berlin angehört.

In den folgenden Tabellen (II bis V) sind nun immer nur die Mittelwerthe für $\frac{\lambda}{4}$ aus einer Reihe von 10 Beobachtungen angegeben; sie stehen in der Columnne 1. Damit man die Genauigkeit der Versuche taxiren kann, ist immer

der mittlere Fehler einer solchen Beobachtungsreihe berechnet worden und in Columnne 2 beigelegt. Columnne 3 enthält die zugehörige mittlere Temperatur in Graden der hunderttheiligen Scala. Columnne 4 endlich enthält den aus den Versuchen berechneten und auf 0° reducirten Werth v der Schallgeschwindigkeit.

Tabelle II.

Versuche mit der Gabel c_2 ($n=512$) in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser ($2r$)

a) $2r = 3,4\text{mm}$

1. Mittel aus 10 Beobachtungen für: $\frac{\lambda}{4}$	2. Zugehöriger mittlerer Fehler	3. Zugehörige mittlere Temperatur	4. Aus den Versuchen berechneter und auf 0° reducirter Werth der Schallgeschwin- digkeit (v)
163,3 ^{mm}	1,27 ^{mm}	19°,95	322,9 ^{met}
163,4	1,29	20 ,05	323,0
163,5	1,03	20 ,25	323,2
163,6	1,20	20 ,40	323,2
163,3	1,42	20 ,50	322,6
			Mittel: 322,98 ^{met}

b) $2r = 9,0\text{mm}$

165,6 ^{mm}	0,49 ^{mm}	18°,40	328,3 ^{met}
165,8	0,60	18 ,45	328,6
165,7	0,61	18 ,65	328,3
165,8	0,40	18 ,70	328,5
165,8	0,60	18 ,65	328,5
			Mittel: 328,44 ^{met}

c) $2r = 17,5\text{mm}$

168,0 ^{mm}	0,50 ^{mm}	22°,30	330,8 ^{met}
168,0	0,50	22 ,25	330,9
168,0	0,50	22 ,00	331,0
168,0	0,67	22 ,00	331,0
168,0	0,50	22 ,15	330,9
			Mittel: 330,92 ^{met}

d) $2r = 29,0\text{mm}$

165,2 ^{mm}	0,60 ^{mm}	20°,95	326,1 ^{met}
165,2	0,40	20 ,95	326,1
165,2	0,40	20 ,95	326,1
165,2	0,40	20 ,95	326,1
165,2	0,40	20 ,95	326,1
			Mittel: 326,10 ^{met}

Tabelle III.

Versuche mit der *Gabel* g_1 ($n = 384$) in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser ($2r$)

a) $2r = 3,4\text{mm}$

Mittel aus 10 Beobachtungen, für $\frac{\lambda}{4}$	Zugehöriger mittlerer <i>Fehler</i>	Zugehörige mittlere <i>Temperatur</i>	Aus den Versuchen berechneter und auf 0° reducirter Werth der <i>Schallgeschwin- digkeit</i> (v)
216,5 ^{mm}	1,42 ^{mm}	23°,45	319,1 ^{met}
216,4	1,30	23°,25	319,1
216,0	1,36	23°,05	318,6
216,5	1,14	22°,95	319,5
216,0	1,12	22°,80	318,7
215,5	1,35	21°,45	318,7
215,5	1,27	21°,75	318,6
215,9	1,36	22°,00	319,0
216,1	1,63	22°,75	318,9
216,1	0,67	22°,85	318,9
215,9	1,12	22°,65	318,7
215,7	1,40	22°,50	318,5

Mittel: 318,86^{met}

b) $2r = 9,0\text{mm}$

221,3 ^{mm}	0,61 ^{mm}	20°,30	327,9 ^{met}
221,1	0,54	20°,50	327,6
221,2	0,75	20°,75	327,6
221,2	0,87	20°,80	327,5
221,5	0,81	21°,15	327,8

Mittel: 327,68^{met}

c) $2r = 17,5\text{mm}$

223,0 ^{mm}	0,67 ^{mm}	21°,25	329,9 ^{met}
223,0	0,50	21°,35	329,9
223,0	0,50	21°,50	329,8
223,2	0,61	21°,60	330,0
223,0	0,50	21°,65	329,7

Mittel: 329,86^{met}

d) $2r = 29,0\text{mm}$

220,5 ^{mm}	0,50 ^{mm}	20°,00	326,9 ^{met}
220,3	0,61	20°,20	326,5
220,5	0,81	20°,20	326,8
220,3	0,61	20°,05	326,6
220,5	0,81	20°,20	326,8

Mittel: 326,72^{met}

Tabelle IV.

e mit der Gabel e_1 ($n = 320$) in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser ($2r$)

a) $2r = 3,4$ mm

aus 10 Messungen der $\frac{\lambda}{4}$	Zugehöriger mittlerer Fehler	Zugehörige mittlere Temperatur	Aus den Beobachtungen berechneter und auf 0° reducirter Werth der Schall- geschwindigkeit (v)
7,5 mm	1,69 mm	21°,70	317,2 met
7,6	1,50	21°,90	317,3
8,0	1,42	22°,05	317,7
8,8	1,54	20°,05	317,3
9,4	1,80	20°,10	316,8
Mittel:			317,26 met ¹⁾

b) $2r = 9,0$ mm

6,7 mm	1,34 mm	19°,60	327,2 met
8,0	0,90	19°,70	327,6
8,4	1,50	19°,75	326,8
9,0	1,00	19°,75	327,6
9,3	1,01	19°,70	326,7
9,7	1,06	19°,70	327,2
Mittel:			327,22 met ¹⁾

c) $2r = 17,5$ mm

7,4 mm	0,70 mm	22°,10	329,2 met
7,4	0,54	22°,80	329,1
7,6	0,70	22°,50	329,3
7,7	0,40	22°,65	329,3
7,8	0,46	22°,80	329,3
Mittel:			329,24 met

d) $2r = 29,0$ mm

6,3 mm	0,46 mm	19°,70	325,5 met
6,4	0,88	19°,85	325,5
6,3	0,90	20°,00	325,3
6,2	0,60	20°,00	325,2
6,3	0,46	20°,00	325,3
Mittel:			325,36 met

den Differenzen, welche die einzelnen Werthe von v untereinander, ist die Zahl dieser Versuchsreihen wohl zu gering, um den Werth für vollkommen zuverlässig zu halten. Ich hatte die Absicht, Versuche zu wiederholen, zumal da sie zu einer Zeit angestellt waren, in der ich noch weniger Uebung im Hören besaß. Meine Ohren fingen aber in der letzten Zeit an, so empfindlich zu werden, daß ich davon absehen mußte.

Tabelle V.

Versuche mit der *Gabel c*, ($n = 256$) in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser ($2r$)

a) $2r = 9,0\text{mm}$ ¹⁾

Mittel aus 10 Beobachtungen für $\frac{\lambda}{4}$	Zugehöriger mittlerer <i>Fehler</i>	Zugehörige mittlere <i>Temperatur</i>	Aus den Versuchen berechneter und auf 0° reducirter Werth der <i>Schallge- schwindigkeit</i> (<i>v</i>)
329,6 ^{mm}	1,02 ^{mm}	21°,05	325,2 ^{met}
330,5	1,43	21,25	326,0
330,1	1,14	21,15	325,7
329,8	1,17	20,80	325,6
329,7	1,01	20,80	325,5
329,9	0,95	20,75	325,8
Mittel: 325,63 ^{met} ²⁾			

b) $2r = 17,5\text{mm}$

332,5 ^{mm}	0,45 ^{mm}	21°,45	327,9 ^{met}
332,6	0,54	21,70	327,8
333,0	1,03	22,45	327,8
333,2	0,90	22,80	327,8
333,4	0,54	23,10	327,8
Mittel: 327,82 ^{met}			

c) $2r = 29,0\text{mm}$

330,4 ^{mm}	1,02 ^{mm}	23°,40	324,7 ^{met}
330,4	0,80	23,70	324,6
330,6	0,80	23,85	324,7
330,4	0,80	24,00	324,4
330,4	0,92	24,15	324,3
Mittel: 324,54 ^{met}			

Es ergibt sich hieraus folgende Tabelle VI für die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten verschieden hoher Töne in Glasröhren von verschieden großem Querschnitt und Tabelle VII für den Verlust, den die Schallgeschwindigkeit unter den betreffenden Umständen erleidet, wobei die Schall-

1) In der Röhre, deren Durchmesser 3,4^{mm} beträgt, waren die Einstellungen für den Ton *c*, so unsicher, daß ich davon absehen mußte, jene Versuche weiter fortzusetzen und hier zu berücksichtigen.

2) S. die Bemerkung zu Tab. IV, a) und b).

geschwindigkeit im freien Raume nach den Versuchen von Moll und van Beek und der Berechnung derselben von Schröder van der Kolk ¹⁾ gleich:

$$332,77^{\text{met}}$$

gesetzt ist.

Tabelle VI.

Werthe der *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* (v) verschieden hoher Töne in Glasröhren von verschieden großem Querschnitt.

Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	Gabel c_1 $n = 256$	Gabel e_1 $n = 320$	Gabel g_1 $n = 384$	Gabel c_2 $n = 512$
3,4 ^{mm}	—	(317,26 ^{met})	318,86 ^{met}	322,98 ^{met}
9,0	(325,63 ^{met})	(327,22)	327,68	328,44
17,5	327,82	329,24	329,86	330,92
29,0	324,54	325,36	326,72	326,10

Anmerkung. Die eingeklammerten Zahlen besitzen aus den in der Bemerkung zu Tabelle IV, a) und b) angeführten Gründen nicht dieselbe Sicherheit, wie die anderen. Auch in den späteren Tabellen werden die entsprechenden Zahlen eingeklammert werden.

Tabelle VII.

Werthe des Verlustes an Schallgeschwindigkeit:

$$a - v$$

wobei $a = 332,77^{\text{met}}$ gesetzt ist.

Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	Gabel c_1 $n = 256$	Gabel e_1 $n = 320$	Gabel g_1 $n = 384$	Gabel c_2 $n = 512$
3,4 ^{mm}	—	(15,51 ^{met})	13,91 ^{met}	9,79 ^{met}
9,0	(7,14 ^{met})	(5,55)	5,09	4,33
17,5	4,95	3,53	2,91	1,85
29,0	8,23	7,41	6,05	6,67

Zunächst ist hieraus ersichtlich, daß die Schallgeschwindigkeit allerdings mit abnehmendem Durchmesser der Röhre geringer wird, aber nur, wenn man es mit ziemlich engen Röhren zu thun hat. Denn in der Röhre, deren Durch-

1) Pogg. Ann. Bd. 124, S. 453 bis 470.

messer $29,0^{\text{mm}}$ beträgt, ist die Schallgeschwindigkeit noch bedeutend geringer, als in der mit dem Durchmesser von $17,5^{\text{mm}}$, ja sogar geringer, als in der mit dem Durchmesser von $9,0^{\text{mm}}$. In den Versuchen mit jener Röhre sind aber auch die Voraussetzungen nicht erfüllt, welche die Theorie macht; denn bei ihnen wurde nicht der ganze Querschnitt der Röhre gleichmäfsig in Bewegung gesetzt, da die Gabelzinken nicht die Breite dieses Querschnitts besitzen.

Ob dies der eigentliche Grund ist, weshalb der Werth der Schallgeschwindigkeit in dieser Röhre sich als so auffallend klein ergibt; ob nicht vielmehr die Schallbewegung in einer weiten Röhre überhaupt eine derartige ist, dafs die hier angewandte Messung derselben durch die Viertelwellenlängen gar nicht mehr statthaft ist: darüber läfst sich nach den obigen Versuchen nichts entscheiden. Auch andere Versuche in einem etwa eben so weiten Rohr, bei welchem sich in das Zweigrohr ein anderes enges Röhrchen beliebig tief einschieben liefs, so dafs seine Oeffnung an verschiedene Stellen des Querschnitts der Hauptröhre gebracht werden konnte, — auch diese Versuche haben kein Resultat ergeben, welches Aufschlufs über jene Frage gewähren könnte. Es würde hierzu wohl auch noch eine gröfsere Genauigkeit der Beobachtung erforderlich seyn, als sie die hier benutzte Methode gewährt.

Dafs es bei engeren Röhren nicht wesentlich darauf ankommt, dafs der ganze Querschnitt derselben direct von den Gabelzinken in Bewegung versetzt wird, davon habe ich mich überzeugt. Ich klebte zu diesem Zwecke in die Oeffnung der Röhre mit dem Durchmesser von $9,0^{\text{mm}}$ zwei Korkstückchen, so dafs dadurch diese Oeffnung eine Gestalt bekam, wie sie Fig. 7 Taf. I zeigt, also statt einer Kreisfläche nur ein Streifen derselben ($abcd$) von 3^{mm} Breite war. Eine solche Gestalt der Oeffnung mufs — wenigstens nahezu — dieselbe Wirkung haben, als wenn die Gabelzinke nicht die volle Breite der Röhrenöffnung besitzt. Zwei Beobachtungsreihen mit der Gabel c_2 , in der früher

beschriebenen Weise angestellt, geben beide für die Schallgeschwindigkeit:

$$328,4^{\text{met}}$$

und bei ganz offner Röhre ergab sich (s. Tab. II, *b*), als Mittelwerth:

$$328,44^{\text{met}}.$$

Jene Gestalt der Oeffnung ist also bei dieser Röhre ohne Einfluß.

Welches nun der Grund jener abweichenden Erscheinung bei den weiten Röhren auch seyn mag, — jedenfalls lassen jene Zahlen einen weiteren Vergleich mit denen für die engeren Röhren nicht zu, und ich begnüge mich daher damit, zu prüfen, ob für *enge* Röhren die Kirchhoff'sche Formel Gültigkeit besitzt.

Nach dieser Formel ist der Verlust, den die Schallgeschwindigkeit in Röhren erleidet:

$$a - v = a \cdot \frac{\gamma}{2r \cdot \sqrt{\pi \cdot n}},$$

also umgekehrt proportional dem Durchmesser der Röhre und der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl. Es müßte demnach für dieselbe Tonhöhe das Product:

$$(a - v) \cdot 2r$$

constant seyn, oder:

$$a - v_2 = \frac{2r_1}{2r_2} (a - v_1),$$

wo die Indices 1 und 2 zwei verschiedenen Röhren entsprechen.

Berechnet man nach dieser Formel die Werthe von $a - v$ für die weiteren Röhren aus dem für die engste Röhre, so ergibt sich folgende Tabelle VIII:

Tabelle VIII.

a) Ton c_2

1.	2.	3.	4.	5.
Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	Berechneter Werth von $a - v$	Beobachteter Werth von $a - v$	Unterschied des berechneten und beobachteten Werthes von $a - v$	Entsprechender Unterschied des berechneten und beobachteten Werthes von $\frac{\lambda}{4}$
3,4 ^{mm}	9,79 ^{met}	9,79 ^{met}		
9,0	3,70	4,33	-0,63 ^{met}	0,31 ^{mm}
17,5	1,90	1,85	+0,05	0,02

b) Ton g_1

3,4 ^{mm}	13,91 ^{met}	13,91 ^{met}		
9,0	5,25	5,09	+0,16 ^{met}	0,10 ^{mm}
17,5	2,70	2,91	-0,21	0,14

c) Ton e_1

3,4 ^{mm}	15,51 ^{met}	15,51 ^{met}		
9,0	5,06	1,35	0,31 ^{met}	0,24 ^{mm}
17,5	3,01	3,53	-0,52	0,41 ^{mm}

d) Ton c_1

9,0 ^{mm}	7,14 ^{met}	7,14 ^{met}		
17,5	3,67	4,95	-1,28 ^{met}	1,25 ^{mm}

Diese Tabelle zeigt, dass jene Forderung erfüllt ist, denn die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Anders verhält es sich mit der zweiten Forderung, welche die Kirchhoff'sche Formel stellt, dass nämlich jener Verlust auch umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl der betreffenden Töne sein soll. Danach müsste das Produkt

$$(a - v) \sqrt{n}$$

für eine bestimmte Röhre constant seyn; es müssten also in der folgenden Tabelle IX, welche die Werthe von $(a - v) \sqrt{n}$ enthält, die Zahlen einer Horizontalreihe dieselben seyn.

Tabelle IX.

Werthe des *Productes* $(a - v) \sqrt{n}$ für verschieden hohe Töne und verschieden weite Röhren.

Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	c_1 $n = 256$	e_1 $n = 320$	g_1 $n = 384$	c_2 $n = 512$
3,4 ^{mm}	—	(277,5)	272,6	221,5
9,0	(114,2)	(99,3)	99,7	98,0
17,5	79,2	63,1	57,0	41,9

Man ersieht, daß hier das Experiment keine Uebereinstimmung mit der Theorie giebt. Denn die obigen Zahlen werden offenbar kleiner mit wachsender Schwingungszahl. Nur der Werth 99,3, welcher der Gabel e_1 und dem Röhren durchmesser 9,0^{mm} entspricht, weicht hiervon ab, indem er etwas kleiner ist, als 99,7, welches der Gabel g_1 in demselben Rohre entspricht. Es ist aber schon oben gesagt, daß die Versuche mit e_1 in dieser Röhre nicht vollkommen sicher sind, so daß diese Abweichung wohl auf einen Beobachtungsfehler zurückzuführen ist.

Ich habe natürlich zu ermitteln versucht, in welcher Weise nach meinen Beobachtungen die Schallgeschwindigkeit von der Tonhöhe abhängt. Es scheint, als ob der Verlust $a - v$ umgekehrt proportional der $\frac{3}{2}$ ten Potenz der Schwingungszahlen wäre, wonach für dieselbe Röhre das Produkt

$$(a - v) n^{\frac{3}{2}}$$

constant seyn müßte.

In der folgenden Tabelle X, welche die Werthe $\frac{(a - v) n^{\frac{3}{2}}}{100}$ in runder Summe enthält, weichen davon nur die Zahlen ab, welche den Tönen c_1 und e_1 und den Röhrendurchmessern 9,0^{mm} und 3,4^{mm} entsprechen, also die Zahlen, die — wie schon mehrfach erwähnt — keine genügende Genauigkeit besitzen.

Tabelle X.

Werthe von $\frac{(a - v)n^3}{100}$

Innerer Durchmesser der Röhre $2r$	c_1 $n = 256$	e_1 $n = 320$	g_1 $n = 384$	c_2 $n = 512$
3,4 ^{mm}	—	(888)	1047	1134
9,0	(292)	(318)	383	398
17,5	203	202	219	214

Mag nun die oben ausgesprochene Vermuthung richtig seyn, oder nicht, — jedenfalls ist aus Tabelle VI ersichtlich, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der tieferen Töne eine geringere ist, als die der höheren. Dieses Resultat steht in Widerspruch mit einigen Versuchen von Regnault¹⁾, welcher findet, dass die tiefen Töne sich schneller fortpflanzen, als die hohen. Er liess nämlich am einen Ende einer Röhrenleitung eine Trompete blasen und hörte am anderen Ende mit Hülfe von Resonatoren, die alle in das Ohr geleitet wurden, zuerst den Grundton, dann die Octave, dann die Duodecime usw. die höheren Obertöne. Er fügt indessen a. a. O. selbst hinzu: »*Mais ce fait peut provenir uniquement de ce que le tympan de l'oreille se mettrait plus vite à vibrer à l'unisson avec les notes graves qu'avec les notes aiguës.*»

Hr. Prof. Quincke vermuthet, dass hierbei die Rauigkeit der Röhrenwände eine bedeutende Rolle spielt. Dieselbe muss nämlich die Töne von gröfserer Wellenlänge bei der Reflexion weniger schwächen, als die von kleinerer Wellenlänge, d. h. die tiefen Töne erfahren bei dem Durchgang durch die Röhrenleitung einen geringeren Intensitätsverlust, als die höheren (vergl. hierüber Fresnel in Pogg. Ann. Bd. 12, S. 210). Nun findet aber Regnault, dass mit der Intensität auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit abnimmt; daher werden die tiefen Töne eher gehört, als die hohen.

1) *Mém. de l'académie des sciences de l'institut impérial de France*
T. XXXVII, première partie, pag. 433, bis 435.

man diese Erklärung nicht zulassen, so würde jede Fehlerquelle, auf welche Hr. Regnault selbst anmacht, in meinen Versuchen wegfallen, und ich über die Frage, ob die tieferen oder höheren Töne öhren schneller fortpflanzen, zu Gunsten der letzteren zu haben.

achtet ein, daß dieses Resultat für die Theorie der Elemente von Wichtigkeit werden kann; denn es danach die Obertöne einer schwingenden Luftsäule a harmonischen Obertönen des Grundtones vollentsprechen.

Werth der GröÙe γ , die in der Kirchhoff'schen vorkommt, ergibt sich aus den vorstehenden Verwischen 3,90 und 7,38, d. i. etwa halb so groß, von Hrn. Schneebeli (a. a. O. S. 306, Tab. II) en Zahlen.

die Beschaffenheit der Röhrenwand von Einfluß Schallgeschwindigkeit ist, geht aus Beobachtungen welche in dem Rohre mit dem inneren Durchmesser mm angestellt worden sind, nachdem dasselbe mit ausgekleidet worden war. Es wurde ein Streifen Bleches eingeschoben; derselbe legte sich ziemlich

die innere Fläche der Röhre an, wurde aber nur genommen, daß ein schmaler Streif dieser Fläche " breit) unbekleidet blieb; es geschah dies, damit ung des Stempels sichtbar wurde. An der Stelle, Seitenrohr sich abzweigte, war das Kupferblech as mehr ausgeschnitten, so daß die Oeffnung dieser inz frei war. Der innere Durchmesser der Interre war jetzt natürlich etwas kleiner, als zuvor und wa 16 bis 17 mm ; eine genaue Messung desselben t möglich, da sich das Blech nicht so vollkommen laswand anlegte.

Einstellungen waren in dieser Röhre unsicherer, als lasröhren, wie dies auch aus den unten mitgetheilren Fehlern zu ersehen ist. Es wurden daher nur öheren Gabeln c_2, g_1, e , Versuche angestellt. Diese

gaben die in der folgenden Tabelle XI mitgetheilten Resultate. Die Anordnung der Tabelle ist genau so, wie die in Tab. II bis V..

Tabelle XI.

Versuche mit den Gabeln c_2 , g_1 , e_1 in einer mit Kupferblech ausgekleideten Röhre.

(Innerer Durchmesser $2r = 16 - 17^{\text{mm}}$.)

a) Gabel c_2

1. Mittel aus 10 Beobachtungen für $\frac{\lambda}{4}$	2. Zugehöriger mittlerer <i>Fehler</i>	3. Zugehörige mittlere <i>Temperatur</i>	4. Aus den Versuchen berechneter und auf 0° reducirter Werth der <i>Schallge- schwindigkeit</i> (v)
166,7 ^{mm}	1,41 ^{mm}	23°,95	327,4 ^{met}
166,7	0,85	24 ,30	327,2
167,5	0,93	20 ,15	331,1
166,3	0,90	20 ,30	328,6
166,6	0,92	20 ,45	329,1
166,6	0,67	20 ,55	329,1
167,1	1,05	20 ,55	330,0
166,9	0,95	20 ,75	329,5
166,8	0,98	20 ,90	329,3
166,2	1,25	21 ,00	328,0
166,5	0,68	21 ,00	328,6
166,8	0,75	21 ,20	329,1

Mittel: 328,92^{met}

also $a - v = 3,85^{\text{met}}$

b) Gabel g_1

221,2 ^{mm}	1,08 ^{mm}	19°,55	328,2 ^{met}
221,1	1,30	20 ,30	327,7
221,6	1,43	20 ,95	328,0
221,9	0,84	22 ,00	327,9
221,3	0,79	19 ,75	328,3
221,3	1,42	20 ,05	328,1
222,2	0,98	21 ,20	328,8
221,7	1,27	21 ,50	327,9

Mittel: 328,11^{met}

also: $a - v = 4,66^{\text{met}}$

Anmerkung. Diese Beobachtungen wurden erst später angestellt, als die mit den Gabeln c_2 und e_1 ; es ist daher wohl möglich, daß bei ihnen die Oberfläche des Kupfers sich schon oxydirt hatte und daß dadurch der Werth der Schallgeschwindigkeit einigermaßen modificirt worden ist.

c) Gabel e_1

1. $\frac{\lambda}{4}$	2. Mittlerer Fehler	3. Mittlere Temperatur	4. Schallgeschwindigkeit (v)
4,3 ^{mm}	0,90 ^{mm}	23°,05	324,9 ^{met}
4,2	0,88	23°,05	324,8
4,0	1,19	23°,00	324,5
4,8	1,08	23°,90	325,0
4,7	0,90	24°,40	324,6
4,3	1,49	22°,95	325,0
4,9	0,70	23°,00	325,6
4,8	0,88	22°,95	325,6
4,8	1,25	23°,30	325,4
5,0	1,10	23°,65	325,4
Mittel			325,08 ^{met}
also $a - v =$			7,69 ^{met}

zeigt sich hieraus, daß die Schallgeschwindigkeit in Röhre bedeutend kleiner ist, als in der nahezu gleich Glasröhre und einen Werth annimmt, welcher etwa dem in einer Glasröhre von 9,0^{mm} Durchmesser über-
nimmt (vergl. Tab. VI).

Das Gesetz, nach welchem die Abnahme der Schallgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus Schwingungszahl seyn soll, bestätigt sich hier ebenfalls.
Denn das Produkt

$$(a - v) \sqrt{n}$$

für die Töne:

$$\begin{array}{ccc} e_1 & g_1 & c_2 \\ 137,6 & 91,3 & 87,1. \end{array}$$

ergibt sich für den Werth von:

$$\frac{(a - v) n^{\frac{3}{2}}}{100}$$

$$\begin{array}{ccc} e_1 & g_1 & c_2 \\ 440 & 351 & 446. \end{array}$$

sind die Werthe für e_1 und c_2 sehr nahe dieselben. Der für g_1 kann möglicher Weise aus dem in Tab. XI, b) in Anmerkung angeführten Grunde kleiner seyn. Es haben also auch diese Versuche für die Annahme, daß

in Röhren der Verlust an Schallgeschwindigkeit umgekehrt proportional der $\frac{3}{2}$ ten Potenz der Schwingungszahl ist.

Weiter habe ich noch Versuche angestellt in einer mit Flanell ausgekleideten Röhre, also in einer Röhre, welche jedenfalls eine sehr raue Oberfläche besitzt. Es geschah dies hauptsächlich um die Angabe des Hrn. Schneebeli zu prüfen, welcher in einer mit Tuch gefütterten Röhre eine Schallgeschwindigkeit von:

$$253,5^{met}$$

findet.

Meine Röhre hatte ungefähr denselben inneren Durchmesser (13 bis 14^{mm}), wie die des Hrn. Schneebeli (12^{mm}), und die Versuche wurden mit der gleichen Gabel c_2 (oder ut_4) angestellt. Ein schmaler Streif der Glasröhrenwand war auch hier nicht bekleidet, so daß die Einstellungen des Stempels gesehen werden konnten.

Ich lasse hier die Versuchsreihen selbst folgen, weil, wie mir scheint, die Mittel aus 10 Beobachtungen bei der geringen Genauigkeit der Einstellungen noch keinen Werth besitzen.

Tabelle XII.

Versuche in einer mit Flanell ausgekleideten Röhre.

($2r = 13 - 14^{mm}$) mit der Gabel c_2 .

$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur	$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur	$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur
148 ^{mm}	18°,0	147 ^{mm}	18°,0	149 ^{mm}	18°,1
143		145		146	
144		148		150	
147		146		148	
149		147		149	
144		150		145	
146		148		151	
146		150		151	
148		147		149	
149	18°,0	149	18°,1	146	18°,1

$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur	$\frac{\lambda}{4}$	Temperatur
151 ^{mm}	18°,1	146 ^{mm}	18°,3
147		146	
149		148	
152		152	
151		146	
150		151	
148		149	
151		151	
147		150	
148	18 ,3	147	18 ,3

Im Mittel ergibt sich hieraus:

$$\frac{\lambda}{4} = 148,1^{\text{mm}} \text{ bei } 18^{\circ},15$$

und daraus die auf 0° reducirte Schallgeschwindigkeit:

$$v = 293,7^{\text{met.}}$$

Nimmt man aber selbst von allen Einstellungen die niedrigste, d. i.

$$\frac{\lambda}{4} = 142^{\text{mm}} \text{ bei } 18^{\circ},0,$$

so ergibt sich daraus:

$$v = 281,7^{\text{met.}},$$

also immer noch ein Werth, welcher entschieden über dem Newton'schen von:

$$270^{\text{met}}$$

liegt.

Wenn ich daher auch glaube, daß die Reibung als solche von Einfluß auf die Schallgeschwindigkeit ist, so kann ich nach den obigen Versuchen doch nicht mit Hrn. Schneebeli übereinstimmen, wenn er (Pogg. Ann. Bd. 136, S. 306) sagt: »Da hier der Werth der Schallgeschwindigkeit noch weit unter den Newton'schen Werth von 270^{met} gesunken ist, so ist klar, daß die Reibung, je nach der Beschaffenheit der Röhrenwand, auch ohne Wärmeaustausch einen bedeutenden Einfluß ausüben kann.«

Endlich muß ich noch einen Punkt berühren, welcher möglicher Weise einen Einwand gegen die angewandte Beobachtungsmethode hervorrufen könnte. Man könnte

meinen, daß durch die Reflexion am Stempel die Phase der dort schwingenden Lufttheilchen nicht — wie es die Theorie annimmt — um eine einer halben Wellenlänge entsprechende GröÙe geändert wird, sondern daß hierzu noch eine Verzögerung tritt, so daß alsdann der Abstand des ersten Bauches von der Wand nicht eine Viertelwellenlänge, sondern weniger betrage, und daß in Folge dessen aus der Rechnung sich jener zu geringe Werth für die Schallgeschwindigkeit ergebe.

Dieser Annahme widersprechen indessen einmal die auf S. 112 in Tab. I mitgetheilten Versuche, bei welchen Einstellungen auf $\frac{\lambda}{4}$ und $3\frac{\lambda}{4}$ gemacht wurden. Jener Fehler müÙte für beide derselbe seyn und daher in der Differenz $3\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4}$ verschwinden. Diese würde also einen Werth $\frac{\lambda}{2}$ geben, welcher nicht dem direct gemessenen von $\frac{\lambda}{4}$ entspräche, wie es doch bei jenen Versuchen in der That der Fall ist.

Andererseits würde es die genannte Annahme wahrscheinlich machen, daß jene Verkürzung der ersten Viertelwellenlänge von der Beschaffenheit der reflectirenden Substanz abhängig wäre. Dem aber widersprechen mehrere Versuchsreihen, die ich früher angestellt habe, und bei denen ich als reflectirende Substanz auÙer Kork auch Wasser und Quecksilber angewandt habe¹⁾. Die Unterschiede blieben

1) Natürlich war es dabei nöthig, eine Reduction auf trockne Luft anzubringen. Sie geschah nach der Formel

$$\lambda_0 = \lambda_t \sqrt{\frac{1 - \frac{3}{8} \cdot \frac{s}{p}}{1 + \alpha t}},$$

wo

λ_0 die Wellenlänge bei 0° und in trockner Luft,

λ_t die beobachtete Wellenlänge,

t die Temperatur in Graden der hunderttheiligen Scala,

α den Ausdehnungscoefficienten der Luft,

s die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur von t° ,

p den Barometerstand, welcher zu 760^{mm} angenommen wurde, be-

innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Die
che mit Quecksilber waren nicht sehr zahlreich; für
reflexion an Kork aber ergab sich aus 10 Beobachtungen,
jede zu 10 Einstellungen, für die Gabel c_2 :

$$\frac{\lambda}{4} = 160,78^{\text{mm}} \text{ bei } 15^\circ$$

für die Reflexion an Wasser aus einer gleichen Reihe
Beobachtungen:

$$\frac{\lambda}{4} = 160,61^{\text{mm}} \text{ bei } 15^\circ.$$

ne Annahme verliert also auch hierdurch an Wahr-
lichkeit.

h möchte nicht unterlassen, hier noch einer eigenthüm-
Erscheinung, die mir mehrfach entgegen getreten ist,
nung zu thun.

habe, als die erwähnte Arbeit von Quincke über
Interferenzröhren (Pogg. Ann. Bd. 128, S. 177) erschien,
der Zweifel darüber aussprechen hören von Physikern
zu sein, ob die Anschauungen, welche dieser Arbeit zu
Grunde liegen, der Wirklichkeit entsprächen. Es meinten
Personen, man höre durch die Interferenzröhren nicht
die Octave des betreffenden Tones, sondern einen ganz an-
deren Ton. Ich selbst gestehe, daß mir zuerst der Gedanke
kam, es möchte hier durch einen ganz eigenthümlichen, vor-
her nicht zu erklärenden Vorgang ein ganz anderer
Ton erzeugt werden; ich glaubte nämlich anstatt der Octave
den Ton zu hören, der etwa um einen halben Ton höher
als der Grundton. Ich überzeugte mich indessen von
meinem Irrthum, indem ich die Töne, die ich im einen und
im andern Falle hörte, leise mitsang und nun bemerkte, daß
in beiden Fällen derselbe Ton erklang, nur schwächer, wenn
die Interferenz stattfand, so daß in diesem Falle die Octave
deutlicher hervortrat.

et. Auch wenn Kork oder Quecksilber die reflectirende Substanz war,
die ich damals diese Correction an; ich hatte nämlich die Röhren-
enden immer mit Wasser besprengt, so daß anzunehmen war, daß der
Wasserdampf in der Röhre das Maximum der Dichte besitze,

Eine ganz ähnliche Gehörstäuschung erreichte ich, indem ich eine Flasche mit dem Eigenton c_1 vor eine tönende Gabel c_1 hielt; dann tritt der Grundton voller hervor und die Octave verschwindet; zuerst aber schien mir dadurch die Tonhöhe um einen halben Ton zu sinken.

Es war mir möglich, diese Beobachtung, aufser an mir selbst, an mehreren Bekannten und Schülern anzustellen, und ich fand, dafs ein gröfser Theil derselben — und zwar namentlich musikalisch gut begabte Personen — sich in gleicher Weise täuschten, wie mir diess zuerst ergangen war. Forderte ich sie dann auf, den Ton in beiden Fällen, mit und ohne Flasche, mitzusingen, so überzeugten sich die meisten von ihrem Irrthum und gaben nur einen Unterschied des Klanges an wie *O* und *U*, — ein Unterschied, den auch wenig musikalische Ohren wahrzunehmen leicht im Stande sind.

Es geht aus dem Gesagten hervor, dafs das unbefangene Ohr ein Schwächerwerden des Grundtones verbunden mit einem Hervortreten der Octave als ein Steigen um etwa einen halben Ton auffassen kann, und dafs man in diesem Falle erst einer gewissen Reflexion bedarf, um die richtige Bedeutung jener Klangänderung wahrzunehmen.

Als Ergebnifs der vorliegenden Untersuchung läfst sich Folgendes zusammenfassen:

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles ist in Röhren geringer, als im unbegrenzten Raume und dabei abhängig:

- 1) von der inneren Oberfläche der Röhre,
- 2) von der Gröfse des Röhrenquerschnittes derart, dafs der Verlust an Schallgeschwindigkeit — wenigstens in engen Röhren — umgekehrt proportional dem Röhrendurchmesser ist.
- 3) von der Höhe der Töne derart, dafs sie geringer ist für tiefe, als für hohe Töne.

Dagegen entspricht die Schallgeschwindigkeit in Röhren nicht der von Kirchhoff berechneten Formel:

$$v = a \left(1 - \frac{\gamma}{2r \sqrt{\pi n}} \right),$$

weil der Verlust an Schallgeschwindigkeit nicht, wie es diese Formel verlangt, umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl ist. Es scheint vielmehr, als ob dieser Verlust umgekehrt proportional der $\frac{3}{2}$ ten Potenz der Schwingungszahl wäre.

Berlin, im Juni 1869.

IV. *Ueber die Brechungsindices und die Dispersion undurchsichtiger Körper;* von *W. Wernicke*.

Zur Auffindung der Brechungsindices von Körpern, welche in solcher Dicke, wie sie zur directen Bestimmung mittelst der prismatischen Ablenkung erforderlich ist, undurchsichtig erscheinen, hat man bisher verschiedene indirecte Methoden in Anwendung gebracht. Die in den meisten Fällen benutzte ist die Bestimmung des Winkels der stärksten Polarisation oder des ihm nahe liegenden Haupteinfallswinkels ¹⁾ der Substanz, dessen Tangente man gleich dem Brechungsindex annimmt. Allein abgesehen von den Widersprüchen, auf welche die Vergleichung der nach dieser Methode bestimmten Brechungsexponenten der Metalle mit einer andern Bestimmungsweise führt, ist die Beobachtung des Polarisationswinkels sehr unsicher; selbst bei durchsichtigen Substanzen mit starker Brechung erhält man zuweilen Resultate, die schon in der ersten Decimale vom richtigen, durch die prismatische Ablenkung ermittelten, Werthe abweichen ²⁾. — Dieselbe Unsicherheit tritt in noch höherem Maasse bei dem von Wollaston benutzten Verfahren der Bestimmung der Brechung mittelst der totalen Reflexion ein; die meisten

1) *Haughton, Phil. Trans. CLIII, 81 bis 125.*

2) *Cf. de Sénarmont, Ann. de Chim., Ser. II, t. LXVIII, p. 337.*

undurchsichtigen Körper mit großem Brechungsvermögen liefern, mit der Hypotenusenfläche des Prisma's in Berührung gebracht, gar keinen bestimmten Gränzwinkel der totalen Reflexion. — Noch weniger anwendbar ist das von Arago benutzte Verfahren, mittelst dessen derselbe nach den Formeln von Poisson aus dem Verhältniß der bei senkrechter Incidenz reflectirten Lichtmenge zu der durchgegangenen den Brechungsexponenten des Quecksilbers zu 5,829 bestimmt hat; wendet man dieß Verfahren auf Silber an, welches etwa 95 Proc. Licht reflectirt, so findet man den Brechungsindex = 71,8, während die Methode des Polarisationswinkels nur den Werth 4,8 liefert. — Eine vierte, in neuerer Zeit von Quincke¹⁾ ausgeführte Methode, zufolge welcher man die Geschwindigkeit des Lichtes im Metall durch die Fransenverschiebung bestimmt, welche zwei interferirende, ein directes und ein durch eine dünne Lamelle des Metalls gehendes, Lichtbündel hervorbringen, hat die Brechungsindices einiger Metalle in Uebereinstimmung mit den Cauchy'schen Formeln, aber im Gegensatz zu den Ergebnissen der Methode des Polarisationswinkels, kleiner als 1 geliefert. — Alle diese Methoden sind indess höchstens anwendbar, um im günstigsten Falle eine annähernde Vorstellung von der Größe der mittleren Brechung zu geben; für die Bestimmung der Dispersion ist keine, auch nur zur Ermittlung von Näherungswerthen, geeignet.

In der vorliegenden Arbeit stelle ich eine Methode dar, welche die Bestimmung der Brechungsindices und der Dispersion einer großen Anzahl derjenigen Gruppe von Körpern gestattet, welche den Metallen im Grade der Undurchsichtigkeit am nächsten stehen, wie die Protoxyde, Oxyde, Superoxyde und die Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen der schweren Metalle. Die Methode beruht darauf, daß sich die genannten Substanzen auf die eine oder andere Weise in gleichmäßigen dünnen Schichten herstellen lassen,

1) Monatsber. d. Berl. Acad. 1863, S. 125.

welche mit der Dicke der Schicht variirende Interferenzfarben zeigen. Untersucht man diese Farben mit dem Spectroskop, so erhält man Spectra mit abwechselnd hellen und dunkeln Streifen, aus deren Anzahl und Lage sich die Wellenlänge des Lichtes in der Substanz, also der Brechungsindex nicht nur *en bloc*, sondern auch für die verschiedenen Farben oder Fraunhofer'schen Linien ableiten läßt. Die Genauigkeit der Resultate, welche diese Methode liefert, hängt bei der ziemlichen Vollkommenheit der Herstellungsmethoden der dünnen Schichten fast nur von der Empfindlichkeit der Wage ab, welche zur Bestimmung der Dicke der Schichten jedem indirecten Verfahren vorzuziehen ist.

I.

Für die Bestimmung der Wellenlänge aus der Lage der Maxima oder Minima im Spectrum ist es zunächst nothwendig, die zwischen diesen Größen bestehenden Gleichungen mit Rücksicht auf elliptische Polarisation und Absorption herzuleiten. Da sich die Interferenzstreifen im Spectrum am besten im reflectirten Lichte bei senkrechter Incidenz beobachten lassen, so stelle ich die vollständigen Formeln nur für diesen Fall auf.

Ist ε die Dicke der auf einem Metall befestigten dünnen Schicht der zu untersuchenden Substanz, so ist nach der Theorie der Farben dünner Blättchen die Intensität des bei senkrechter Incidenz reflectirten Lichtes:

$$I_r = \frac{(r + \varrho)^2 - 4r\varrho \sin^2 D}{(1 + r\varrho)^2 - 4r\varrho \sin^2 D} \cdot \cdot \cdot (1).$$

In diesem Ausdruck bedeuten r und ϱ die Amplituden des von der Schicht in Luft und von dem Metall in die Schicht reflectirten Lichtes, wenn die einfallende Lichtmenge = 1 gesetzt ist. r ist stets, ϱ nur dann positiv, wenn der Brechungsindex der Schicht zwischen denjenigen der beiden Gränzmedien, für gewöhnlich Luft und Metall, liegt; ϱ ist

negativ, wenn derselbe gröfser oder kleiner als jeder von beiden ist. Die Gröfse D ist $= \left(\varepsilon + \frac{\delta_1 - \delta_2}{2} \right) \frac{2\pi}{\lambda}$, worin λ die Wellenlänge des Lichtes in der Substanz und δ_1 resp. δ_2 die Verzögerungen bezeichnen, welche das Licht bei der Reflexion an der Metallfläche, resp. der Reflexion und Brechung an der Gränzebene der Substanz und Luft erleidet.

Die Formel (1) setzt voraus, dafs die Substanz der dünnen Schicht vollkommen durchsichtig ist; um sie auch für solche Körper anwendbar zu machen, welche das Licht schon in geringer Dicke merklich absorbiren, mufs der Absorptionscoëfficient eingeführt werden. Bezeichne k die durch eine Schicht von der Dicke 1 durchgehende Lichtmenge, so ist nach dem von Herschel und Brewster angegebenen und seitdem von Bunsen, Roscoe und Anderen bestätigten Absorptionsgesetze die Quantität des aus einer Schicht von der Dicke ε austretenden Lichtes $= k^\varepsilon$. Berücksichtigt man bei der Ableitung der Formel (1), dafs die Amplitude bei jedem Hin- und Hergang des Lichtes durch die Schicht auf k^ε geschwächt wird, so erhält man für die reflectirte Lichtstärke den Ausdruck:

$$I_r = \frac{(r + \rho k^\varepsilon)^2 - 4r\rho k^\varepsilon \sin^2 D}{(1 + r\rho k^\varepsilon)^2 - 4r\rho k^\varepsilon \sin^2 D} \quad . \quad . \quad (2).$$

Das erste Differential dieser Gröfse nach ε liefert als gemeinsame Bedingung für die Maxima und Minima der Lichtintensität die Gleichung

$$0 = \sin^4 D$$

$$\left. \begin{aligned} & - \frac{16r^2\pi^2(1-\rho^2k^{2\varepsilon})^2 + r(1+\rho^2k^{2\varepsilon}) \{ r(1+\rho^2k^{2\varepsilon}) + \rho(1+r^2)k^\varepsilon \} \lambda^2 \cdot \log^2 k}{16r^2\pi^2(1-\rho^2k^{2\varepsilon})^2 + r^2(1+\rho^4k^{2\varepsilon})^2 \cdot \lambda^2 \cdot \log^2 k} \sin^2 D \\ & + \frac{1}{4} \cdot \frac{\{ r(1+\rho^2k^{2\varepsilon}) + \rho(1+r^2)k^{2\varepsilon} \}^2 \lambda^2 \cdot \log^2 k}{16r^2\pi^2(1-\rho^2k^{2\varepsilon})^2 + r^2(1+\rho^2k^{2\varepsilon})^2 \cdot \log^2 k} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

aus welcher sich für die *Minima*:

$$\sin^2 D = \frac{1}{2} \left(\frac{1 + \alpha \cdot \lambda^2 \cdot \log^2 k + \sqrt{1 + \beta \cdot \lambda^2 \cdot \log^2 k}}{1 + \gamma \cdot \lambda^2 \cdot \log^2 k} \right) \quad . \quad (4).$$

ergiebt, worin die Quadratwurzel den positiven Werth hat und die Coëfficienten α , β , γ folgende sind:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{(1 + \varrho^2 k^2 \varepsilon) \left(1 + \frac{\varrho}{r} + \varrho r + \varrho^2 k^2 \varepsilon\right)}{16 \pi^2 (1 - \varrho^2 k^2 \varepsilon)^2} \\ \beta &= \frac{1 - \frac{\varrho^2}{r^2} - r^2 \varrho^2 k^2 \varepsilon + \varrho^4 k^4 \varepsilon}{16 \pi^2 (1 - \varrho^2 k^2 \varepsilon)^2} \\ \gamma &= \frac{(1 + \varrho^2 k^2 \varepsilon)^2}{16 \pi^2 (1 - \varrho^2 k^2 \varepsilon)^2} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die Gleichungen (4) und (5) zeigen, daß der Einfluß der Absorption nur dann ein merklicher ist, wenn der natürliche Logarithmus des Absorptionscoëfficienten k einen dem reciproken Werthe der Wellenlänge λ äquivalenten Werth hat. Für alle Körper, welche bei der Dicke von 4λ für Licht von der Wellenlänge λ noch merklich durchsichtig sind, verschwinden bei der Kleinheit der Coëfficienten α , β , γ in der Gleichung (4) die mit λ^2 multiplicirten Glieder fast völlig, und $\sin D$ erhält für die Minima der Lichtintensitäten die Werthe $+1$ und -1 , d. h. es wird das Argument D oder $\left(\varepsilon + \frac{\delta_1 - \delta_2}{2}\right) \cdot \frac{2\pi}{\lambda}$ gleich einem beliebigen Vielfachen von π ; mithin

$$\varepsilon + \frac{\delta_1 - \delta_2}{2} = m \cdot \frac{\lambda}{2} \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wo m jede ganze positive Zahl seyn kann. Die Größen δ_1 und δ_2 sind experimentell vermittelt der Formeln, welche die Theorie der elliptischen Polarisation liefert, nicht mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen; wenn sie es aber auch wären, so müßte man dennoch, um einen möglichst genauen Werth von λ zu erhalten, nach folgendem Raisonnement beobachten. Seyen ε_1 und ε_2 zwei Werthe von ε , welche der Gleichung (6) genügen, und m_1 und m_2 die dazugehörigen von m , so liefert die Subtraction, da δ_1 und δ_2 in beiden Fällen dieselben bleiben,

$$\lambda = 2 \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{m_2 - m_1} \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Nach dieser Formel sind die Unterschiede der Dicken ε_2 und ε_1 der Schicht, für welche die Minima der Lichtinten-

sitäten auftreten, der Wellenlänge proportional, was sich durch die Beobachtungen verificiren läßt.

Die Beobachtungen werden nun in folgender Weise angestellt. Hat man nach irgend einer der unten angegebenen Methoden eine dünne Schicht des zu untersuchenden Körpers hergestellt und betrachtet dieselbe im reflectirten Licht durch das Spectroskop, so erscheint anfangs das Sonnenspectrum unverändert im Gesichtsfelde; wenn die Schicht jedoch schon eine gewisse Dicke erreicht hat, so erscheint zuerst ein dunkler Streifen im brechbareren Ende, welcher bei wachsender Dicke der Schicht durch das Spectrum wandert und nach einer bestimmten Zeit an der ursprünglichen Stelle wieder zum Vorschein kommt. Läßt man die Dicke der Schicht noch weiter zunehmen, so treten allmählig zwei, drei und mehr dunkle Streifen an verschiedenen Stellen des Spectrums auf. Die Streifen nehmen an Schärfe zu und sind namentlich wenn mehr als drei zugleich vorhanden sind, zuweilen so schwarz, daß man directes Sonnenlicht anwenden muß, um die darunter liegenden Fraunhofer'schen Linien zu erkennen; im Allgemeinen genügt Wolkenlicht, um ihre Lage im Spectrum festzustellen. Will man nun die Wellenlänge des Lichts in der Substanz für irgend eine Fraunhofer'sche Linie bestimmen, so läßt man die Schicht so stark werden, daß ein dunkler Minimalstreifen an dieser Stelle zum Vorschein kommt, tarirt die Schicht mit ihrem Träger auf einer für kleine Belastungen möglichst empfindlichen Waage, und verstärkt sie alsdann so lange bis der Streifen zum 2., 3. oder 4. usw. Male an derselben Stelle des Spectrums erscheint. Die Gewichtszunahmen geben die Größen $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$, $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$, $\varepsilon_4 - \varepsilon_1$ usw., und die Differenzen $m_2 - m_1$ haben für diese Fälle die Werthe 1, 2, 3. Bei einiger Erfahrung hält es nicht schwer, die Zunahme der Schichten durch die Zeit zu bestimmen und auf diese Weise im Voraus den Moment zu erhalten, in welchem die Minima wieder an derselben Stelle im Spectrum zum Vorschein kommen.

Ist p die durch die Waage bestimmte Gewichtszunahme

der Schicht, nachdem ein Minimum m Mal eine bestimmte Fraunhofer'sche Linie passiert hat, s das specifische Gewicht, o die Oberfläche der Schicht, so ist der Brechungsindex der Substanz für die betreffende Linie

$$n_a = \frac{m \cdot s \cdot o \cdot l_a}{2p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8),$$

wenn l_a die Wellenlänge des Lichts in Luft für jene Linie bezeichnet.

II.

Zur Erzeugung der dünnen Schichten bieten sich bei verschiedenen Substanzen oft mehrere Methoden dar; dieselben sind jedoch nicht immer für die Herstellung guter Interferenzschichten brauchbar. Durch Erhitzen von Eisen an der Luft erhält man z. B. sehr dünne Schichten von Eisenoxyduloxyd, einem Körper, welcher auf electrolytischem Wege dargestellt, deutliche Interferenzspectra und schöne Farben liefert. Versucht man jedoch die dünne, nur die erste matte Farbenreihe zeigenden, durch Erwärmen des Eisens erhaltenen Schichten durch weiteres Erhitzen zu verstärken, so bekommt man weder die schönen Farben der zweiten Reihe, noch überhaupt Interferenzstreifen im Spectroskop. Der Grund hiervon ist leicht nachzuweisen; die durch Erhitzen erhaltenen Schichten sind nur an der Oberfläche reines Oxyduloxyd, im Innern erhalten sie weniger Sauerstoff; von einem Körper aber, welcher von der Oberfläche aus nach dem Innern zu continuirlich seinen Brechungsindex ändert, kann man die in Rede stehenden Interferenzerscheinungen nicht erwarten.

Die besten Interferenzschichten erhält man durch passende Einwirkung chemischer Agentien auf dünne Metallschichten, oder durch Electrolyse. Ich habe nach beiden Methoden zahlreiche Interferenzschichten hergestellt, beschränke mich aber hier auf die letztere, welche namentlich für die Sauerstoffverbindungen der schweren Metalle geeignet ist.

Nobili (Pogg. Ann. Bd. X) hat eine große Anzahl von

Flüssigkeiten beschrieben, deren Electrolyse farbige Ringe auf Platten von Gold, Platin und anderen Metallen liefert; allein dieselben sind für die Darstellung von Interferenzschichten nicht zu verwerthen. Es läßt sich nämlich leicht nachweisen, daß die Ringe, welche er an positiven Polplatten von Silber, Kupfer, Zink, Wismuth erhielt, aus den Sauerstoffverbindungen dieser Metalle bestehen und durch Oxydation der Platten durch den electrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoff erzeugt sind, von der Substanz des angewandten Electrolyten aber gar nichts enthalten. Hätte Nobili statt der verschiedenen Lösungen verdünnte Schwefelsäure oder Alkalilösung genommen, so würde er bei entsprechender Stromstärke dieselben Ringe erhalten haben. Nur die wenigen Niederschläge, welche er auf Gold oder Platin erhielt, machen hiervon eine Ausnahme. — Ich stelle im Folgenden die Methoden dar, wie man die für die optischen Untersuchungen brauchbaren Interferenzschichten am zweckmäßigsten erhält und wie man ihre optischen Constanten und ihr specifisches Gewicht bestimmt.

1. Kupferoxydul.

Zur Herstellung der Interferenzschichten dieses Körpers kann man zwei verschiedene Wege einschlagen. In beiden Fällen dient als Zersetzungsflüssigkeit eine Auflösung von 30^{gr} Natronhydrat, 60^{gr} Seignette Salz und 25^{gr} Kupferviol in 500 CC. Wasser. Wendet man als Kathode ein, etwa 1 Quadratdecimeter großes dünnes Platinblech und als Anode zwei ¹⁾ in der Entfernung von 2 Centimetern auf beiden Seiten vom Mittelpunkte des Bleches abstehende Kupferspitzen (jede von einigen Quadratmillimetern Ober-

1) Ich muß hier bemerken, daß die Gesetze der Stromvertheilung in festen Leitern für diese und ähnliche Flüssigkeiten gar nicht anwendbar sind; der Einfluß der Polarisation ist ein so überwiegender, daß selbst bei Anwendung einer Spitze beide Seiten der Kathode sich fast gleichmäßig färben. Es ist dies um so mehr der Fall, je schwächer die Stromstärke ist und je langsamer die Zersetzung vor sich geht.

es wird durch den Strom eines kleinen ¹⁾ Bunsen'schen Elements nur so viel Wasserstoff auf dem Platinblech, daß derselbe das Kupferoxyd zu Oxydul zu reducirt. Man kann anfangs die Oberfläche der Anode rascher nehmen, weil der erste Niederschlag langsamer wächst, später verkleinert man die Anode bis zur angegebenen Größe, um sicher zu seyn, daß kein metallisches Kupfer neben dem Oxydul reducirt wird. Nimmt man die Anode zu groß, so erhält man zwar anfangs reines Oxydul, aber reducirt der dichter auftretende Wasserstoff das Oxydul ganz oder theilweise zu Metall. Die Gränze beider ist jedoch eine ziemlich weite, und außerdem lassen sich auch die geringsten Spuren metallischen Kupfers durch ein mit Jodlegtes Jod erkennen, welches das Oxydul vollständig auflöst, während es das Metall sofort in Jodkupfer überführt.

Um die Oberfläche des Platins hinreichend rein (die Reinigung geschieht am besten durch Reiben mit Leinwand und Auflösung und dadurch, daß man die Platte einige Minuten in einer Alkalilösung electrolytisch mit Wasserstoff bedeckt), so erscheinen die Farben bald in der folgenden Reihenfolge: gelb, braun, purpur, blau usw. ²⁾ und wiederholterhalb einiger Stunden drei bis vier mal ziemlich rasch; bei weiter zunehmender Dicke wechseln nur die ersten und blauschwarzen, welche nach etwa 5 bis 6 Stunden in braun übergehen und ein dem metallischen Kupfer ähnliches blasses Braunroth bilden. Betrachtet man die Schicht alsdann mit dem Spectroskop, so zeigen sich neben den Fraunhofer'schen Linien *F* und *B* vier

Der Widerstand der alkalischen Kupferlösung ist so bedeutend, daß dieselbe Kupfer oder Zinkdraht dieselbe Wirkung liefern, wie ein Daniell'sches Element, wenn man in beiden Fällen gleiche Flüssigkeiten anwendet.

Die versuchten Substanzen zeigen zuerst die Farben der Newton'schen Dispersion im durchgehenden Licht, wenn die Reflexion von einem Spiegel abgefaßt wird.

dunkle Streifen. Man kann indess die Schicht mehr als doppelt so stark werden lassen und alsdann in dem genannten Intervalle 8 bis 9 Minimalstreifen erhalten. Ein solches Spectrum ist wegen der Begrenzung der dunklen Streifen durch die starken Lichtintensitäten der Maxima weit brillanter als ein gewöhnliches Absorptionsspectrum. Am prächtigsten wird das Spectrum sowohl wie die Farben, wenn die Reflexion von Silber stattfindet; man benutzt für diesen Zweck als Träger der Schicht am besten dünn versilbertes Glas, welches hinreichend gut leitet und überdies die Untersuchung der Schichten im durchgehenden Lichte ermöglicht.

Die Befreiung der Oberfläche des Platins von Verunreinigungen, welche der Bildung einer gleichförmigen Schicht besonders hinderlich sind, gelingt am leichtesten, wenn man dieselbe mittelst einer *alkalischen* Kupferlösung vorher verkupfert. Statt des Platins wendet man ferner mit Vorthail gewöhnliches Stanniol an, das man vor der Verkupferung nur oberflächlich durch Anhauchen und Putzen mit einem mit wenig Schlämmkreide bestäubten Leinwandballen reinigt. Das Verkupfern des Stanniols geschieht durch den Strom eines schwach geladenen Bunsen'schen Elementes in einer alkalischen Kupferlösung; das Stanniolblatt bedeckt sich gleichmäßig mit einem glänzenden Kupferüberzuge und mit verdichtetem Wasserstoff, welcher, zugleich mit dem Kupfer niedergeschlagen, weit besser an der Platte haftet als ohne dieses, d. h. wenn man das Stanniol in Natronlösung durch den Strom mit Wasserstoff bedecken würde. Nach 10 bis 15 Minuten unterbricht man den Strom und hängt das verkupferte Stanniol sogleich, ohne abzuspülen, in die oben beschriebene Kupferlösung. Die Reduction durch den an der Platte haftenden Wasserstoff beginnt bald; das Kupfer färbt sich allmählich schön goldgelb, roth, blau, fast weiß, grünlich gelb und wieder goldgelb. Die Zeit, während welcher sich diese Farben entwickeln, beträgt etwa 50 Minuten; die Entwicklung schreitet zwar langsam noch weiter fort; man unterbricht sie aber am besten bei dem zweiten

Goldgelb, wo im Spectroskop ein Minimum in der Nähe der Linie *F* erscheint, und bedeckt die Platte lieber, wenn man sogleich stärkere Schichten haben will, von neuem mit Wasserstoff. Hierzu wendet man am besten eine Natronlösung vom spec. Gew. 1,035 an, welche vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist; ist die Lauge oder der Strom zu stark, so kann das Kupferoxydul zu Kupfer reducirt werden. Bei den angegebenen Daten genügen 10 Minuten, um die Kupferoxydulschicht mit einer Wasserstoffschicht zu bedecken, welche innerhalb einer Stunde aus der Kupferlösung eine Schicht Oxydul von der Dicke einer halben Wellenlänge reducirt.

Dieses Verfahren kann nebenbei als bequemer Vorlesungsversuch dienen, um den an der Oberfläche eines Metalls verdichteten Wasserstoff sichtbar zu machen, und die Menge desselben quantitativ zu bestimmen.

Zur Ausmittlung des specifischen Gewichts des Kupferoxyduls wurde das absolute Gewicht sowie der Gewichtsverlust eines Platinbleches im Wasser durch mehrfache Versuche bestimmt, und dasselbe alsdann mit einer (durch 12 bis 36 stündige Einwirkung des Stroms erhaltenen) stärkeren Oxydulschicht überzogen. Wenn die Schicht undurchsichtig wird, so geht die Kupferfarbe in ein dunkles Violet über; die geringsten Spuren von metallischem Kupfer, welche in Folge eines zu starken Stromes etwa beigemischt seyn könnten, würden das schöne Violet in ein häßliches Schwarzbrown verändern. Hat die Schicht die gewünschte Dicke erreicht, so wird das absolute Gewicht und der Gewichtsverlust der ganzen Platte bestimmt. Aus vier, mit Schichten von verschiedener Dicke angestellten und in ihren Resultaten fast völlig übereinstimmenden Versuchen ergab sich die Dichtigkeit des Kupferoxyduls (bei 15° C.)

$$s = 5,975.$$

Zur Bestimmung der Brechungsindices wurde ein rechteckiges Stanniolblatt mit den Seiten 10,72 und 7,76 Centim. verkupfert und dann auf demselben eine gleichmäßige Schicht von Kupferoxydul befestigt.

Die Gewichtszunahme betrug, nachdem der Minimalstreifen 11 mal durch die Linie *F* gegangen war, 0,08975^{gr} und nach 7 maligem Durchgange des Streifens durch die Linie *C*, 0,08970^{gr}. Aus diesen Zahlen berechnen sich mit Zugrundelegung der Gleichungen (8) und (9) und der Fraunhofer'schen Zahlen für die Wellenlängen jener Linien in Luft die Brechungsexponenten für *F* und *C* zu 2,963 und 2,558.

Ein zweites rechteckiges Stanniolblatt, dessen Gesamtoberfläche 18230 Quadratmillimeter betrug, lieferte für die Linien *E* und *D* nach 9 maligem resp. 6 maligem Durchgange des Minimalstreifens berechnet, für die Brechungsindices jener Linien die Zahlen 2,816 und 2,705.

Eine dritte Platte von 21946 Quadratmillimeter Fläche gab für *B* den Werth 2,534, so daß die Brechungsindices des Kupferoxyduls (Cu_2O) die folgenden sind

Fraunhofer'sche Linie	Brechungsindex
<i>B</i>	= 2,534
<i>C</i>	2,558
<i>D</i>	2,705
<i>E</i>	2,816
<i>F</i>	2,963.

Die Brechung wie die Dispersion des Kupferoxyduls ist demnach, wenn man von den zweifelhaften Bestimmungen der Brechungsexponenten der Metalle absieht, die größte, welche bis jetzt bei einem festen Körper beobachtet ist.

2. Bleisuperoxydhydrat.

Bekanntlich erhält man durch electrolytische Zersetzung einer Lösung von Bleioxyd-Kali am positiven Pole eine Reihe von Farben, welche gewöhnlich zur Darstellung der Nobili'schen Ringe benutzt werden. Die zu diesem Zweck dienende Lösung bereitet man durch Kochen von Bleiglätte mit starker Alkalilauge. Da indess auf diese Weise verhältnismäßig wenig Blei in Lösung geht und überdies das Arbeiten mit den stark alkalischen Flüssigkeiten Uebelstände mit sich führt, so stellt man bequemer und zweckmäßiger die Lösung auf folgende Weise dar. 50 Grm. essigsaures

den, in Wasser gelöst, in eine aus 50 Gr. Wein-
 1 35 Grm. Natronhydrat bereitete Auflösung unter
 n gegossen, und nach dem Verschwinden des ent-
 1 Niederschlages bis zu 500 CC. mit Wasser ver-
 Diese Flüssigkeit giebt auch dann noch gute Re-
 renn bereits durch den electrolytischen Process drei
 es Blei's ausgefällt ist.

positive Electrode habe ich stets ein etwa 1 Qua-
 meter großes Platinblech benutzt, was für Messungen
 en ist, da andere Metalle durch den activen Sauer-
 dirt werden können; den negativen Pol bilden zwei
 symmetrisch zu beiden Seiten des Platinbleches in
 Entfernungen mit den Rändern stark abwärts ge-
 Platten von Blei oder Platin; dieß System läßt sich
 irung der Zuleitungsdrähte leicht so reguliren, daß
 ve Platinplatte gleichmäßig gefärbt wird. Bei die-
 nsionen des Apparates genügt ein kleines schwach
 Bunsen'sches Element zur Erzeugung der

..
 lie Interferenzfarben gebende Körper scheint allge-
 Bleisuperoxyd gehalten worden zu seyn; allein das
 ngere specifische Gewicht (die Angaben der Dich-
 on $Pb O_2$ variiren zwischen 8,903 und 8,933), das
 einstimmend aus mehreren Versuchen fand, veran-
 ich, denselben näher zu untersuchen. Es ergab
 die farbigen Schichten auf der positiven Polplatte,
 Lösungen man auch anwendet, niemals $Pb O_2$ sind,
 ein Hydroxyd von bestimmter Zusammensetzung,
 sein Wasser erst in höherer Temperatur und nur
 vollständig verliert, ohne daß zugleich etwas
 f entweicht. In dickerer Schicht bildet es einen
 n, glänzend blauschwarzen Körper, welcher fest am
 he haftet und gar nicht hygroskopisch ist, so daß
 specifisches Gewicht leicht bestimmen läßt. Als
 s drei in ihren Resultaten sehr wenig abweichenden
 ngen ergab sich die Dichtigkeit des Bleisuperoxyd-

$$s = 6,169,$$

also eine Zahl, die von dem specifischen Gewicht des wasserfreien Bleisuperoxyds sehr verschieden ist.

Für die Untersuchung der Brechung und Dispersion ist es zweckmässig, das Spectroskop vor dem mit parallelen Glaswände versehenen Zersetzungsapparat aufzustellen; man kann auf diese Weise, da die Flüssigkeit farblos ist, das Wandern der Interferenzstreifen im Spectrum beobachten und im geeigneten Zeitmoment den Strom unterbrechen. Die Farben bilden sich weit schneller als beim Kupferoxydul; man regulirt die Stromstärke so, dass die Schichten innerhalb 7 bis 10 Minuten oder noch längerer Zeit um eine halbe Wellenlänge zunehmen. Bei zu schnellem Wachsen wird die Schicht bei gröfserer Dicke spröde und die Farben haben nicht ihre volle Reinheit.

Während beim Kupferoxydul noch für Licht von der Brechbarkeit der Fraunhofer'schen Linie *F* die Minimalstreifen deutlich beobachtet werden können, so ist dies beim Bleisuperoxydhydrat schon nicht mehr für die Linie *E* der Fall; im ganzen brechbareren Theile des Spectrums ist keine Spur von Interferenzstreifen zu bemerken, während dieselben im gelben und noch mehr im rothen Theile mit grofser Schärfe auftreten. Man mufs daraus schliessen, dass der Körper selbst in Schichten von der Dicke einer oder mehrerer Wellenlängen nur für gelbe und rothe Strahlen durchsichtig ist.

Zur Bestimmung des Brechungsindex für die Linie *D* wurde ein dünnes Platinblech von der Gesamtoberfläche 13570 Quadratmillimeter in den Zersetzungsapparat gebracht, und nachdem dasselbe vorher tarirt war, ein 15 maliger Durchgang eines Minimalstreifens durch jene Linie beobachtet. Die Gewichtszunahme dieser 15 halbe Wellenlängen starken Schicht betrug 0,1660 Mgr.; demnach ist der Brechungsindex zufolge der Formel (9)

$$n_D = \frac{15 \cdot 13570 \cdot 6,169 \cdot 0,0005888}{2 \cdot 0,1660} = 2,229.$$

Für die Linie *C* ergab eine ähnliche Beobachtung den Werth $n(C) = 2,010$. — Hat die Schicht eine Dicke von

24 halben Wellenlängen (D) erreicht, so erscheinen von D ab im rothen Theile des Spectrums sechs Minimalstreifen, deren letzter fast genau mit der Linie B zusammenfällt. Während ein Minimum von D nach B wandert, nimmt die Dicke der Schicht um etwa $\frac{1}{4}\lambda(D)$ zu, so daß 19 Wellenlängen $\lambda(B) = 23,5 \lambda(D)$ sind. Hieraus bestimmt sich $n(B) = 1,802$. Die letztere Betrachtung kann als Controlle der directen Bestimmung durch die Wägung dienen.

Die Zahlen $n(D) = 2,229$
 $n(C) = 2,010$.
 $n(B) = 1,802$

zeigen, daß zwar die Brechung beim Bleisuperoxydhydrat geringer, die Dispersion aber noch etwas bedeutender als beim Kupferoxydul ist.

3. Mangansuperoxydhydrat.

Die Interferenzschichten dieses Körpers werden am besten durch Electrolyse sehr verdünnter neutraler Lösungen von Manganoxydulsalzen erhalten; 12 Grm. Chlormangan mit 8 Grm. essigsaurem Salz in 500 CC. Wasser gelöst, liefern eine Flüssigkeit, welche, selbst wenn schon ein großer Theil des Mangans durch den electrolytischen Proceß ausgeschieden ist, noch immer gute Resultate giebt. Concentrirte Lösungen sind gar nicht anwendbar; auch die Flüssigkeiten, welche Nobili (diese Ann. Bd. X) und Böttger (Bd. L) für die Darstellung der Farbenringe benutzt haben, sind noch zu concentrirt. Man nimmt als Stromerreger ein schwach geladenes Element und den beim Bleisuperoxydhydrat beschriebenen Zersetzungsapparat; da die Flüssigkeit farblos ist, kann man das Fortrücken der Interferenzstreifen während der Operation durch das Spectroskop beobachten. Man richtet die Stromstärke am besten so ein, daß die Schicht innerhalb 15 bis 30 Minuten um eine halbe Wellenlänge wächst; bei zu schnellem Wachsen wird die in größerer Dicke glänzend blauschwarz erscheinende Schicht sehr spröde und bekommt durch Temperaturveränderung, namentlich beim Abspülen mit kaltem Wasser, leicht Risse.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts habe ich Schichten von mehr als 100 Wellenlängen Dicke und dem absol. Gew. von ungefähr 0,5 Grm. hergestellt; aus zwei übereinstimmenden Versuchen ergab sich die Dichtigkeit bei 13° C.

$$s = 2,542.$$

Der Körper ist nicht Mn O_2 , sondern, wie alle Körper dieser Gruppe, ein Hydrat, welches auch unter der Luftpumpe sein Wasser nicht verliert. Er ist für grüne und blaue Strahlen nur in ganz dünnen Schichten von 1 bis 2 Wellenlängen noch durchsichtig, so daß man Minimalstreifen in *E* und *F* bemerken kann; bei größerer Dicke treten dieselben nur im Gelb und Roth auf. Das Minimum in *F* ist jedoch schon so breit und verwaschen, daß sich daraus die Wellenlänge mit dem einfachen Spectroskop ohne Anwendung photometrischer Hülfsmittel nicht sicher bestimmen läßt. Für die Linien *E*, *D*, *C* habe ich nach den im Vorigen beschriebenen Methoden die Werthe

$$n(E) = 1,944$$

$$n(D) = 1,862$$

$$n(C) = 1,801$$

erhalten.

III. Allgemeine Folgerungen.

Außer den im Vorigen genauer beschriebenen Körpern habe ich noch eine ganze Anzahl Interferenzschichten auf electrolytischem und chemischem Wege hergestellt, welche sich gleich den beschriebenen durch eine ungewöhnlich starke Dispersion auszeichnen. Die Untersuchung dieser Körper hat ergeben, daß allen Körpern von starker Dispersion optische Eigenschaften gemeinsam sind, welche für die Theorie des Lichtes von Interesse zu seyn scheinen.

Man weiß aus der Erfahrung, daß Dispersion und Absorption mit einander in Beziehung stehen, und Cauchy hat in seinem *Mémoire sur la dispersion de la lumière* eine Gleichung aufgestellt, in welcher diese Beziehungen *implicite* enthalten sind. Die Discussion dieser Gleichung, deren

eine Seite eine unendliche Reihe ist, bietet Schwierigkeiten dar; man (Cauchy, *Mém. sur la disp.* und Christoffel, Pogg. Ann. Bd. CXVII, S. 27 bis 45) hat sich damit begnügt, die beiden ersten Glieder der Reihe beizubehalten und die übrigen fortzulassen. Diefs würde, wie Hr. Christoffel gezeigt hat, gestattet seyn, wenn in jedem Falle die Wirkungssphäre im Vergleich zur Wellenlänge verschwindend klein wäre. Dafs letztere Annahme indess nicht zulässig ist, zeigt die Discussion der verstümmelten Gleichung, welche ergibt, dafs jedes Spectrum im violetten Ende durch einen sichtbaren Strahl von bestimmter Brechbarkeit begrenzt ist. Diefs Resultat ist ein physikalisches Absurdum, da es die Existenz von Körpern voraussetzt, welche unter beliebigem Einfallswinkel einen sichtbaren Strahl total reflectiren oder denselben schon an der Oberfläche vollständig absorbiren. Was an jener Gränze im brechbareren Ende des Spectrums in Wirklichkeit stattfindet, darüber kann die aus der abgebrochenen Reihe hergeleitete Dispersionsformel, auch wenn sie für grofse Wellenlängen richtig ist, keinen Aufschluss gewähren.

Während diese Gränze bei Substanzen von schwacher Dispersion sehr weit im Ultra-Violet liegen würde, tritt sie bei den von mir untersuchten Körpern zuweilen schon im Grün auf. Bei keinem einzigen Körper dieser Gruppe lassen sich auch nur Spuren von Interferenzen im Violet beobachten. Der Grund dieser Erscheinung könnte in einer starken Reflexion dieser Strahlen an der Oberfläche oder in einer starken Absorption im Innern gesucht werden; es hat sich gezeigt, dafs letzteres die überwiegende Ursache der fehlenden Interferenzstreifen ist. Denn stets verschwinden dieselben mit wachsender Dicke allmählig vom violetten nach dem rothen Ende des Spectrums hin und sind sehr bald nur noch im Gelb und Roth vorhanden. *Die Absorption nimmt daher mit abnehmender Wellenlänge zu, und zwar von einer gewissen, für jeden Körper besonderen, Stelle im Spectrum continuirlich und so schnell, dafs jenseits derselben kein Strahl eine Schicht von der Dicke einer halben Wellenlänge zu durchdringen vermag.*

Im durchgehenden Lichte erscheinen daher hinreichend starke Schichten der Körper von hervorragender Dispersion immer gelbroth oder roth; ich habe vergeblich eine Substanz dieser Art gesucht, der mit grünem, blauem oder violetten Lichte durchsichtig wäre.

Um etwaigen Einwänden durch Anführung scheinbarer Ausnahmen gegen diese Thatsache von vornherein zu begegnen, muß ich hier Folgendes bemerken. Man kann auf verschiedene Weise dünne Schichten herstellen, welche das Licht stark absorbiren und mit anderem als gelbem oder rothem Lichte durchsichtig sind; solche Schichten sind indess, gleich wie ein mit Ruß überzogenes Glas, nicht als Körper, sondern als zusammenhangslose Apparate einzelner Massentheilchen zu betrachten, und können nur in dem Falle als Ausnahmen aufgeführt werden, wenn es überhaupt gelingt, Brechung und Dispersion an ihnen nachzuweisen. Läßt man beispielsweise Chlor, Brom, Jod, Schwefeldampf oder Schwefelwasserstoff auf dünne Silberschichten wirken, so erhält man bei passend regulirter Einwirkung Schichten von Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelsilber, welche im Vergleich zu den Metallen und selbst zu den beschriebenen Metalloxyden sehr durchsichtig sind und schöne Interferenzstreifen im Spectroskope zeigen. Uebersteigt indess die Intensität oder Dauer der Einwirkung jener Agentien eine gewisse Gränze, so wird die Structur der Schichten zerstört; dieselben sind alsdann als Aggregate von vielen Körpertheilchen (in manchen Fällen mikropischen Krystallen) zu betrachten, obwohl sie dem Auge als cohärente Massen erscheinen; sie sind undurchsichtiger als das Metall selbst und zeigen im Spectroskop keine Spur mehr von Interferenzstreifen.

In Bezug auf die chemische Zusammensetzung der auf electrolytischem Wege dargestellten Sauerstoffverbindungen der schweren Metalle hat sich Folgendes ergeben: *Die am positiven Pole durch den Strom abgeschiedenen Verbindungen sind nicht, wie bisher allgemein angenommen worden ist ¹⁾, Superoxyde, sondern bestimmte Hydrate derselben,*

1) Vergl. Wöhler, Ueber das Verhalten einiger Metalle im el. Strom. Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. u. der G. Univ. zu Gött. 1868. No. 8.

welche ihr Wasser auch unter der Luftpumpe nicht verlieren. Ich glaube diesen Satz als allgemein hinstellen zu können, da ich ihn für die verschiedensten Metalle, nämlich Blei, Mangan, Kobalt, Wismuth und Antimon bestätigt gefunden habe. — *Die am negativen Pole abgeschiedenen Oxyde und Suboxyde sind dagegen stets wasserfrei*, wie aus der Untersuchung des electrolytisch dargestellten Kupfer-, Wismuth-, Antimonoxydul und Eisenoxýduloxýd geschlossen werden muß.

Berlin, im October 1869.

**V. Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme durch Steinsalz und Sylvín;
von H. Knoblauch.**

(Vorgetragen in der naturforschenden Gesellschaft zu Halle
am 23. October 1869).

Es ist bekannt, daß von Melloni die Entdeckung gemacht worden ist, daß *reines klares Steinsalz jeder Art von Wärmestrahlen den Durchlaß in gleichem Verhältniß gestatte*, und daß er nicht allein in langen Reihen vielseitigster mustergültiger Versuche diese Thatsache erwiesen, sondern auch in eingehender Weise das richtige Verfahren denjenigen bezeichnet hat, welchen es bei ihrer Art zu experimentiren nicht gelungen war, diese Erscheinung wahrzunehmen.

Als nichts desto weniger immer aufs Neue Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit jenes Satzes auftauchten, denen ich selbst mich glaubte anschließen zu müssen, ist von mir die ersinnlichste Sorgfalt darauf verwandt worden, über den wahren Vorgang ins Klare zu kommen ¹⁾.

Die Verschiedenheit der dem Steinsalz zur Durchstrah-

1) Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme durch polirtes, mattes und beruhtes Steinsalz, und über die Diffusion der Wärmestrahlen; in welcher Abhandlung auch die betreffende Literatur vollständig mitgetheilt ist; Pogg. Ann. 1863, Bd. CXX, S. 177 bis 286.

lung dargebotenen Wärme erstreckte sich von den dunklen Strahlen einer Quelle von etwa 100° C., welche nur eine einzige Wärmeart aussendet ¹⁾, bis zu den, in der Glühhitze zahllos mannigfaltigen Strahlen der Sonne ²⁾. Einzelne, von einer complicirten Wärmequelle ausgehende, Strahlengruppen wurden durch Zurückwerfung von verschiedenartigen diffus reflectirenden Flächen ³⁾ oder mittelst Durchstrahlung durch ungleichartige diathermane Platten ⁴⁾ oder durch Brechung ⁵⁾ von einander geschieden.

Immer zeigten sie alle eine verhältnißmäßig gleich gute Durchstrahlung durch das Steinsalz.

Die weitere Prüfung wies nach, wie die, durch die Masse des Steinsalzes hindurchgestrahlte Wärme noch ganz so beschaffen sey, wie vor dem Eintritt in dieselbe ⁶⁾, während bei jeder andern bis dahin untersuchten Substanz weder die Durchstrahlung eine gleichmäßige, noch die Zusammensetzung der Wärmestrahlen nach dem Durchgange durch dieselbe eine ungeänderte war.

Endlich wurde auch eine Anzahl neuer Beispiele vorgeführt, bei denen unter Umständen eine ungleiche Durchstrahlung verschiedener Wärme durch Steinsalz auftritt.

Das Gesammtergebniß war — meiner eigenen ursprünglichen Ansicht entgegen — daß *der Melloni'sche Satz in seiner ganzen Ausdehnung sich an der Erfahrung bewährte* ⁷⁾.

Die allseitige Betrachtung der betreffenden Vorgänge aber bat keinerlei Unklarheit in irgend einem Falle zurückgelassen, wie insonderheit auch die Anomalien, auf welche andere Beobachter sich berufen, aus der Berücksichtigung fremder Bestandtheile oder eigenthümlicher Beschaffenheit

1) Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 189 bis 192.

2) Ebendasselbst, S. 189 bis 192.

3) Ebendasselbst, S. 180 bis 186.

4) Ebendasselbst, S. 186 bis 189.

5) Ebendasselbst, S. 192 bis 195.

6) Ebendasselbst, S. 206, 207, 276, 277.

7) Ebendasselbst, S. 191, 192, 283.

verfläche des Steinsalzes oder ungeeigneter Strahlung sich verstehen lassen¹⁾.

oder gegen die damals angestellten Versuche noch die daraus gezogenen Schlüsse sind bisher von irgend einer Seite Einwendungen erhoben worden, ja Hr. Magnus, welcher sich speciell mit derartigen Untersuchungen betonte, hat denselben sogar neue Belege hinzugefügt, indem auch er schloß, daß *das Steinsalz die Wärme verschiedenen Quellen in gleichem Maaße hindurchlasse*²⁾.

so auffallender ist es, daß derselbe Physiker ein später an der nämlichen Stelle versichert, Melloni hätte die gleiche Durchstrahlung verschiedenartiger Wärme durch Steinsalz mit Unrecht behauptet³⁾; ja daß die ausgedehnten und mit solcher Peinlichkeit angestellten und beschriebenen Versuchen gegenüber, jene frühere Versicherung vor der Berliner Akademie nicht

durch die Mittheilung seiner Beobachtungen und Angaben und die nähere Beschreibung seiner Untersuchungen gründet, einen solchen Nachweis auch nach mehr als 30 Jahren bis jetzt nicht geliefert hat. Hr. Magnus

seiner kurzen Notiz nur: »das Steinsalz absorbiert in Steinsalz ausgestrahlte Wärme in großer Menge stärker als die des Sylvins und anderer Wärmearten«, fügt alsdann zu weiterer Erläuterung hinzu: »die große Wärmeempfindlichkeit des Steinsalzes beruht nicht auf einem geringen Absorptionsvermögen desselben für die verschiedenen Wärmearten, sondern darauf, daß es nur eine einzige Wärme ausstrahlt und folglich auch nur diese eine absorbiert, während fast alle andern Körper bei der Temperatur von 0° Wärme aussenden, die nur einen kleinen Antheil an Wärme enthält, welche das Steinsalz aussendet«.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 184 bis 186, 189, 190, 238 bis 252, 268 bis 273.

²⁾ Monatsber. der Berl. Akademie 14. Mai 1868, S. 308, 309. Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 303, 304.

³⁾ Monatsber. d. Berl. Akademie 17. Juni 1869, S. 482. Pogg. Ann. Bd. CXXXVIII, S. 334.

Wenn Hr. Magnus daraus, daß das Steinsalz bei 150° nur eine einzige Wärmeart aussendet, schließt, daß es auch nur diese eine absorbiert, ein Schluß, welcher bisher noch für keinen festen oder flüssigen Körper empirisch begründet ist, so erscheint es nicht unmöglich, daß er sich, überzeugt von der Allgemeingültigkeit einer bisher nur für Gase thatsächlich erwiesenen Theorie, bei dem Durchstrahlungsversuch durch Steinsalz in diesem Sinne getäuscht habe.

Bei solcher Sachlage habe ich es im Interesse dieser, für die Lehre von der strahlenden Wärme nicht unwichtigen Frage für nöthig gehalten, meinen früheren Versuchen über die Durchstrahlung der vom erhitzten Steinsalz und andern heißen Körpern ¹⁾ ausgehenden Wärmestrahlen durch Steinsalz neue hinzuzufügen.

Die große Analogie, welche nach neueren Erfahrungen der *Sylvin* in seinem Verhalten gegen die strahlende Wärme mit dem Steinsalz darbietet ²⁾, bestimmte mich, gleichzeitig auch diese Substanz der betreffenden Prüfung zu unterwerfen. Es kam darauf an zu entscheiden, ob die genannten beiden Substanzen bei der gewöhnlichen Temperatur (denn nur auf diese bezieht sich der aufgestellte Satz) die vom Steinsalz und *Sylvin* (bei etwa 150° C.) ausgestrahlte Wärme in gleichem oder ungleichem Verhältniß hindurchlassen würden.

Die Erwärmung dieser Körper geschah anfangs durch eine kleine, um 3 bis 4 Centimeter von ihnen entfernte Alkoholflamme, dann durch die nicht leuchtende Flamme eines Bunsen'schen Gas-Brenners, welche derart durch Metallschirme verdeckt waren, daß nur die Strahlen der erwärmten Krystalle (welche vollkommen dunkel blieben, z. B. mit dem Finger unbeschadet berührt werden konnten, während bei den oben gedachten Versuchen mit erhitztem Steinsalz auch höhere, bisweilen zum anfangenden Glühen gesteigerte Temperaturen nicht ausgeschlossen waren) zu einer etwa 45° , dann 37°

1) Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 239 ff.

2) Magnus, Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 302 bis 304. Knoblauch, Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 66 bis 70.

aufgestellten Thermosäule gelangten. Es wurden em alle, bereits wiederholentlich von mir bezeichneten maafsregeln angewandt, um jede störende Nebeng fern zu halten und bei dem Einschalten einer Stein- der Sylvinplatte vor der Thermosäule hinter einem rochenen Schirm eine einfache Durchstrahlung dieser zu sichern.

dem vorläufige Versuche gelehrt hatten, dafs die ung der Wärmequelle in dem vorliegenden Falle Einflufs auf die Durchstrahlungsverhältnisse ausübte, vor jeder Einschaltung der diathermanen Platte die e directe Einwirkung auf die Thermosäule, d. h. stets e Ablenkung der Galvanometernadel an dem mit ihr denen Multiplicator durch Rücken der Wärmequelle eführt.

rug dieselbe unter den directen Strahlen eines er- n Steinsalzstücks 13 Grad und wurde alsdann eine cke, klare und chemisch reine Steinsalzplatte aus rth vor der Thermometersäule aufgestellt, so ging die auf 11° zurück. Dasselbe war der Fall, als die Stein- te mit einer Platte von Sylvin von 4^{mm},5 Dicke ver- wurde.

ur die Ablenkung von 13° durch Einstrahlung eines hervorgebracht, so stellte sich die Nadel beim Ein- n derselben Steinsalzplatte wieder genau auf 11°, inführen der Sylvinplatte auf 10°,75.

war also bei dem Durchgange durch dieselbe Stein- elle keinerlei Unterschied, bei dem durch eine Syl- elle nur von einem Viertelgrad wahrzunehmen, die estrahlen mochten vom erwärmten Steinsalz oder vom ausgehen.

dies noch sicherer festzustellen, brachte ich bei etzten Versuchen (durch Annäherung der Wärme-) höhere Ablenkungen durch directe Einstrahlung auf ermoscop hervor, begnügte mich auch nicht mit den- der Erwärmung ausgesetzten Krystallen, sondern lte reine Krystalle von verschiedener Gröfse und



rn ausgehende Wärme — in voller Uebereinstimmung
 len früheren, hieher gehörigen Erfahrungen — in ganz
 ben Verhältniss wie die leuchtende einer Lampe hin-
 iefs.

i den Sylvinitlamellen zeigte sich ein unbedeutender
 ang der Galvanometernadel, wenn die Wärme vom
 ausging, im Vergleich mit den Ablenkungen unter
 strahlen der übrigen Wärmequellen.

Gläser haben die bekannte Erscheinung gezeigt, daß
 e dunkle Wärme in hohem Grade, weniger die leuch-
 Quellen absorbiren.

fs man es wirklich mit der Durchstrahlung der zu
 den Wärmearten zu thun hatte, ergiebt sich daraus,
 ie Fortnahme oder das Verdecken der erhitzten Kry-
 sofort die Nadel des Thermomultiplicators auf $1^{\circ},5$
 gehen liefs, auf welcher Stelle sie auch verharrte, die
 rmane Platte mochte unter diesen Umständen vor der
 osäule aufgestellt seyn oder nicht. Aufser der un-
 dlichen, ursprünglich in der Thermosäule vorhandenen,
 en Temperaturdifferenz auf beiden Seiten derselben,
 e diese Abweichung von $1^{\circ},5$ (die, streng genommen,
 der andern wirklich beobachteten Ablenkung in Abzug
 ingen wäre) erzeugte, hat demnach keine fremdartige
 ahlung auf die Thermosäule stattgefunden, auch die

Wärme der eingeschalteten diathermanen Körper
 t störenden Einfluß auf die Beobachtungen ausgeübt.
 enn nach diesen Ermittlungen die angestellten Ver-
 in der That ausschliesslich diejenigen Wärmearten
 len haben, um deren mehr oder minder reichlichen
 gang, insonderheit durch Steinsalz und Sylvinit es sich
 t, wenn die controlirenden Gegenversuche mit den
 n die bekannten Durchstrahlungsverhältnisse liefern,
 ch jedem Physiker die Ueberzeugung verschaffen wer-
 daß, wo Unterschiede vorhanden waren, sie bei dem
 andten Verfahren auch aufgetreten sind, wenn endlich
 die geringen Unterschiede beim Durchgange der
 ie durch den Sylvinit der Beobachtung nicht entgingen,

so ist es nicht zu verstehen, weshalb bei Steinsalzplatten von der fünffachen Dicke derjenigen des Glases, welches so bedeutende Unterschiede in dem Durchgange ungleichartiger Wärmestrahlen erkennen liefs, die so charakteristischen, auf grofse Wärmemengen gerichteten Absorptionswirkungen, welche Hr. Magnus in dem Steinsalz unter den vorliegenden Bestrahlungen voraussetzt, sich nicht hätten geltend machen sollen, wenn sie überhaupt existirten.

Ich könnte noch hinzufügen, dafs die Untersuchungen auch auf Steinsalzstücke von 25^{mm} Dicke ausgedehnt worden sind, aber ich halte es für überflüssig, die betreffenden *bestätigenden* Resultate im Einzelnen mitzutheilen, weil ich weifs, dafs durch die Vergröfserung der Dicke der diathermanen Körper die Zuverlässigkeit der Durchstrahlungs-Beobachtungen nicht gewinnt, während die Sicherheit der mitgetheilten, immer aufs Neue wiederholten und in sich übereinstimmenden eine solche ist, dafs auch Anderen, z. B. den Mitgliedern des hiesigen naturwissenschaftlichen Vereins, welche sich der Mühe unterzogen, dieselben in Augenschein zu nehmen, kein Zweifel über deren richtige Beurtheilung geblieben ist.

Hrn. Magnus's Einwand gegen den behandelten, von Melloni und mir vertretenen Satz, welcher nur die einfache Logik der Thatsachen ausspricht, hat sich demnach bisher an der Erfahrung nicht bestätigt gefunden: es ist bis jetzt kein Factum erwiesen, welches dagegen spricht, dafs *chemisch reines und klares Steinsalz bei der gewöhnlichen Temperatur allen Wärmestrahlen den Durchgang in gleichem Verhältnifs gestatte und dafs in dieser Eigenschaft der Sylvin ihm am nächsten stehe.*

**VI. Ueber eine Vereinfachung in
tion und dem Gebrauch der Ho-
fluenzmaschine erster A
von J. C. Poggendor,**

(Aus d. Monatsbericht, d. Berlin. Akademie,

Diese gegenwärtig sehr verbreitete Masc bekannt, aus einer drehbaren und einer f von welchen die letztere mit Ausschnitten weder in Gestalt eigentlicher, nach dem I Sektoren, oder in Gestalt kreisrunder oder gen von beträchtlicher Größe. Die letzte die bessere und daher auch jetzt allgeme man dabei die ruhende Scheibe mit Leicht liebig Stellung versetzen kann.

Ueber den Nutzen und die Nothwend schnitte ist, meines Wissens, noch keine sicht ausgesprochen. Hr. Holtz äußert l ersten Abhandlung¹⁾, die Ausschnitte hätten den Zweck, den bindenden Einfluss der auf der Rückseite der festen Scheibe angehäuften Elektrizität zu unterbrechen und somit die Elektrizität der rotirenden Scheibe frei zu machen. Diese Theorie ist mir, muß ich gestehen, niemals recht einleuchtend gewesen, und vollends wurde ich irre an ihr als ich fand, daß man die Ausschnitte oder Fenster (wie die Franzosen sagen) unter gewissen Bedingungen durch Glas oder Kamm-Masse verschließen kann, ohne dadurch die Wirkung der Maschine sonderlich zu beeinträchtigen. Da ich aber andererseits auch keinen Vortheil von diesem Verschlusse sah, so ließ ich die Sache liegen.

Erst vor einiger Zeit wurde ich wieder auf den Gegenstand zurückgeführt, indem ich mich gewisser Thatsachen erinnerte, welche ich schon zu Ende des Jahres 1866 beobachtet, zum Theil in der Klassensitzung vom Februar 1867 mitgetheilt, und seitdem oftmals bestätigt gefunden habe.

1) Ann. d. Phys. und Chem. Bd. 126, S. 162.

Unter Anderem zeigte ich damals, daß die Maschine auf dreierlei Art erregt werden kann. Erstlich von der Rückseite her, auf die gewöhnliche Weise, indem man einem der Belege durch Vertheilung oder Mittheilung Elektricität zuführt. Zweitens von der Vorderseite her, indem man aus einer anderen Elektricitätsquelle, entweder einer zweiten Maschine oder einer geladenen Flasche, Elektricität durch die Metallkämme auf die rotirende Scheibe ausströmen läßt. Und drittens auf intermediäre Weise mittelst der ruhenden Scheibe, nachdem man dieselbe durch vorherigen Gebrauch der Maschine in ihren beiden Hälften entgegengesetzt elektrisch gemacht und die Belege ableitend berührt hat.

Auf welche Weise nun auch die Maschine in Thätigkeit gesetzt worden seyn mochte: immer fand ich, daß der Zahn der Belege, dieser mysteriöse Theil der Holtz'schen Maschine, der dieselbe wesentlich zu einem bis dahin unbekannten, ganz neuen Instrumente macht, während der Rotation der beweglichen Scheibe nicht einfach elektrisch ist, sondern sich in einem polaren Zustand befindet, vermöge dessen er die eine Elektricität aus seiner Spitze und die entgegengesetzte aus seiner Basis aussendet, wie denn auch das bei einem isolirten Leiter, der influencirt wird, nicht anders als in der Ordnung ist.

Wird der Spitze eines solchen Zahnes z. B. positive Elektricität zugeführt, indem man sie mit dem positiven Knopf einer geladenen Flasche oder dem Deckel eines Elektrophors berührt, so giebt diese Spitze während der Rotation nicht positive Elektricität aus, sondern negative, und die positive Elektricität wendet sich zur Basis des Zahns, welche dem benachbarten Metallkamm, der in diesem Falle negative Elektricität ausströmt, directer gegenübersteht.

Umgekehrt, wenn man durch einen Metallkamm negative Elektricität auf die rotirende Scheibe ausströmen läßt, wird der gegenüberstehende Beleg, so wie die Basis des Zahnes, positiv und die Spitze des letzteren giebt negative Elektricität aus.

Schon hierdurch überzeugte ich mich, daß der Papier-

beleg, auch wenn er gefirnist worden, was man übrigens jetzt meistens unterläßt, gleich dem Zahne, ein Leiter der Elektrizität ist, und nothwendiger Weise seyn muß, wenn die Maschine in Wirksamkeit gelangen soll. Ein gezahnter Beleg von Glimmer, also einem Isolator, dessen Anbringung an der ebenfalls isolirenden Glasplatte schon vorweg nichts erwarten läßt, giebt auch keine Wirkung. Dagegen kann das Papier ganz füglich durch Stanniol, also einen metallischen Leiter, ersetzt werden, obwohl gerade nicht mit praktischem Vortheil, weil dabei die Wirkung, wegen der schnellen Entweichung der Elektrizität, viel schwächer ist und bald erlischt, wenn man die Elektroden etwas weit auseinander zieht. Wie sehr die Elektrizität aus einem solchen Stanniolbeleg entweicht, zeigt sich besonders wenn er positiv, die Zahnspitze also negativ ist; dann sieht man im Dunklen lange zarte Funken aus ihm hervorschießen. Gewiß war es ein glücklicher Griff, daß Hr. Holtz gerade einen solchen Halbleiter, wie das Papier ist, zu den Belegen wählte.

Diese und andere Erscheinungen, welche mich in der Ansicht bestärkten, daß die Papierbelege der Maschine nicht mit dem Kuchen des Elektrophors parallelisirt werden können, gewährten mir auch einen deutlicheren Blick in die Function der Ausschnitte der festen Scheibe.

Ich erkannte, daß diese Ausschnitte keinen anderen Nutzen haben und haben können als den, die von der Basis der Zähne ausströmende Elektrizität zu den mit ihr über den Rand leitend verbundenen Belegen zu führen und somit auf der Außenseite der festen Scheibe auszubreiten. Und damit war denn auch alsbald eine Construction gegeben, welche die Ausschnitte überflüssig macht.

Ich ließ nämlich in die feste Scheibe zwei diametrale Löcher bohren, so groß wie ungefähr einen Silbergröschen (18^{mm} im Durchmesser), füllte jedes derselben durch eine Korkscheibe aus, und klebte nun auf die innere Seite dieser Scheiben die Papierzähne, und auf die äußere die Papierbelege. Dadurch war denn, ohne offene Ausschnitte in

der Scheibe, eine leitende Verbindung zwischen den Zähnen und den Belegen hergestellt.

Meine Erwartungen von dieser Construction wurden vollkommen erfüllt. Ich hatte vorweg keine grössere Wirkung von ihr erwartet, als man mit der alten Construction bekommt, aber sie wirkte auch um nichts schwächer als diese. Weder in der Funkenlänge, noch in der Elektricitätsmenge, fand ich irgend einen merklichen Unterschied mit der, welche dieselbe Maschine versehen mit grossen offenen Ausschnitten gab. Nur war es nöthig, die Zähne so zu biegen, daß sich ihre Spitzen in der Mitte des Abstandes beider Scheiben befanden.

Diese Construction hat zunächst den praktischen Nutzen, daß sie die Maschine wohlfeiler macht; denn das Ausbohren eines kleinen Loches ist minder kostspielig als das Ausschneiden einer grossen Oeffnung mit dem Diamant, zumal dabei die Scheiben mitunter wohl zerspringen.

Allein sie gewährt auch noch andere Vorthelle. Fürs Erste kann man sich dadurch einen deutlichen Beweis verschaffen, daß die Belege an der Aussen- und die Zähne an der Innenseite der festen Scheibe befindlich seyn müssen wenn die Maschine soll in Thätigkeit gebracht werden können. Kehrt man nämlich diese Scheibe um, so daß die Belege nach Innen, und die Zähne nach Aussen zu liegen kommen, so giebt die Maschine keine Wirkung, wenn man auch, was dann nothwendig ist, die bewegliche Scheibe in umgekehrter Richtung rotiren läßt, damit sie sich gegen die Spitzen der Zähne bewege ¹⁾.

Fürs Zweite kann man nun mit derselben Maschine die einfache und die doppelte Elektricitätsmenge erzeugen, ohne mehr als eine feste Scheibe zu gebrauchen. Besonders leicht geschieht dasselbe, wenn die Maschine die ihr neuerdings

1) Beiläufig bemerkt habe ich mich auch durch Versuche überzeugt, daß Zähne an der Innenseite der Ausschnitte ohne Belege an der Aussen- seite, oder umgekehrt die letzteren ohne die ersteren, keine Wirkung geben.

Holtz gegebene Einrichtung der einseitigen Axe

Die Maschine auf Erzeugung der doppelten Elek-
ge einzurichten, muß sie bekanntlich mit vier
nen versehen werden, und man hatte ihr zu dem
er der gewöhnlichen festen Scheibe noch eine
vier Ausschnitten und vier gezahnten Belegen
Zugleich hatte man sich darauf gesetzt, die Wir-
so abgeänderten Maschine zwischen denselben
beobachten zu wollen, welche man bei einer
nit nur zwei Ausschnitten benutzt. Diefs machte
sehr complicirte Verbindungsweise der Kämme
noch dazu überflüssig war, da die Schlagweite
solchen Maschine, aus einem bisher noch nicht
klärten Grunde, immer nur sehr gering ist, man
die Elektroden nie sehr weit, höchstens einen
ininander ziehen kann.

aden von Flaschen, zur Hervorbringung langer
d Büschel, ist eine solche Maschine nicht taug-
utzen beschränkt sich hauptsächlich auf die Licht-
gen in evacuirten Gasen, aber dabei hat sie wirk-
ge vor der einfachen Maschine.

Verfahren, um den angedeuteten Zweck zu errei-
nun folgendes. Zunächst versehe ich die feste
t vier gezahnten Belegen von der beschriebenen
, um einen Quadranten von einander abstehend.
e mich überzeugt, daß diefs der Benutzung von
Belegen, zur Hervorbringung der einfachen Elek-
ge keinen Abbruch thut. Wenn ich nämlich je-
leinen horizontalen Belege durch einen ihm an-
hen quadrantenförmigen Streif von dünnem Post-
n oben und unten um gleichviel, also um 45°
und den schrägen Hilfsconductor einsetze, be-

eiße mit vier offenen Ausschnitten läßt sich allerdings auch
Metallkämme benutzen; allein es schien mir doch immer, daß
Elektricitätsmenge und die Funkenlänge geringer sey als die,
n mittelst einer Scheibe mit nur zwei Ausschnitten bekommt.

komme ich dieselbe Funkenlänge und dieselbe Elektricitätsmenge wie im Fall die feste Scheibe unter gleichen Umständen nur zwei Belege mit offenen Ausschnitten besitzt¹⁾.

Um nun die doppelte Elektricitätsmenge zu erhalten, muß man, nachdem die beiden bogenförmigen Hilfsbelege entfernt worden sind, den schrägen Conductor senkrecht stellen, und die horizontalen Elektroden dicht zusammen schieben, so daß die diametral gegenüber liegenden Kämme paarweise metallisch mit einander verknüpft sind und vor den Belegen stehen. Wird nun zwischen den beiden Metallbogen, d. h. zwischen dem verticalen Hilfsconductor und dem horizontalen Elektrodenbogen eine leitende Verbindung hergestellt, z. B. durch eine evacuirte Röhre, so bekommt man in dieser die doppelte Elektricitätsmenge, sobald man die Maschine auf die gewöhnliche Weise erregt. Diese

1) Zu den räthselhaften Erscheinungen, an welchen die Influenzmaschine so reich ist, gehört unter Anderen auch die, daß wenn die beiden bogenförmigen Papierstreifen, welche, wie eben erwähnt, die kleinen horizontalen Belege verlängern, sich nur einseitig bis zu dem schrägen Conductor erstrecken, also etwa bis zu einer Gröfse von 45° , Strom Umkehrungen vorkommen, sobald die Elektroden sehr weit auseinander gezogen werden. Zwar habe ich solche Umkehrungen nicht immer, und nicht bei Flaschen-Entladungen bemerkt, sondern nur bei der Büschelbildung: allein die neue Einrichtung würde doch erheblich zurückstehen gegen die alte mit offenen Ausschnitten, die von diesem Uebelstande frei zu seyn scheint, wenn er sich nicht entfernen liesse. Glücklicherweise ist dieß aber zu bewerkstelligen, und zwar dadurch, daß man die horizontalen Belege auch abwärts von dem schrägen Conductor um etwa 45° verlängert, also ihnen im Ganzen eine Ausdehnung von 90° giebt.

So sonderbar die Umstände zuweilen bei den Umkehrungen sind, ebenso sind sie es hinsichtlich der Funkenlänge. Manchmal will es weder bei der alten, noch bei der neuen Einrichtung, durchaus nicht gelingen diese auf das Maximum zu bringen, und es zeigt sich, daß dann der Strom in dem schrägen Hilfsconductor eine grofse Stärke hat. Nun ist es zwar begreiflich, daß der Strom zwischen den Elektroden abnehmen muß, wenn er in jenem Conductor zunimmt; aber weshalb er hierin unter scheinbar gleichen Umständen nicht immer diese schädliche Stärke hat, das ist schwer erklärlich. — Reinheit der Glasflächen hat übrigens einen grofsen Einfluß auf diese Anomalien.

Erregung erfolgt durch geriebene Kamm-Masse oder durch den Deckel eines Elektrophors fast momentan, aber erst dann, nachdem die letztere Verbindung hergestellt ist, d. h. alle vier Kämme leitend mit einander verbunden worden sind.

Um die eben genannte Verbindung leicht zu bewerkstelligen, ist der Hilfsconductor vorn, in der Verlängerung des Zapfens, mittelst dessen er an der Axe der Maschine befestigt wird, versehen mit einem hohlen Fortsatz von etwa drittheil Zoll Länge und einen halben Zoll Dicke, der an seinem Ende eine Kugel trägt. An diese wird die isolirte Kugel eines kleinen beweglichen Stativs geschoben, und letzteres durch die zu untersuchende Geißler'sche Röhre mit dem Elektrodenbogen verknüpft. Diese Vorrichtung hat den Zweck, ganz nach Belieben, den directen, den discontinuirlichen oder den explosiven Strom benutzen zu können; im ersten Fall schiebt man die eben genannten beiden Kugeln dicht zusammen, im zweiten rückt man sie etwas auseinander, im dritten fügt man noch ein Paar kleiner Flaschen hinzu, die man respective an den Fortsatz des Hilfsconductors und an den Elektrodenbogen anlegt, während sie äußerlich leitend mit einander verknüpft sind.

Alles dieses sieht in der Beschreibung weitläufiger aus, als es in der Wirklichkeit ist. In höchstens zwei Minuten ist die Maschine von der einfachen Elektrizitätsmenge auf die doppelte gebracht und eben so schnell wieder auf die einfache zurückgeführt, ohne daß man nöthig hat, sie auseinander zu nehmen, wie es früher erforderlich war. Ich glaube daher, daß es zweckmäßig seyn wird, künftig alle Maschinen, namentlich die mit einseitiger Axe, auf die beschriebene Weise vorzurichten.

Nur im Fall man die Absicht hätte, die Rolle der festen Scheibe genauer zu untersuchen, wäre es vielleicht nicht überflüssig, der Maschine auch eine solche Scheibe mit nur zwei gezahnten Belegen beizufügen.

Wie vorhin erwähnt und wie schon in der Klassensitzung vom Febr. 1867 von mir gezeigt worden ist, kann

nämlich die Maschine auch durch die feste Scheibe, wenn sie zuvor in ihren beiden Hälften entgegengesetzt elektrisch gemacht ist, in Thätigkeit versetzt werden.

Läfst man nämlich die bewegliche Scheibe eine Zeit lang rotiren, hält sie nun an, nimmt von den Belegen und Elektroden durch ableitende Berührung alle Elektricität fort, und erneuert darauf die Rotation, so kommt die Maschine wiederum zur vollen Thätigkeit. Diefs ist Wirkung der festen Scheibe, was auch daraus hervorgeht, dafs wenn man diese Scheibe während der Ruhezeit um 180° gedreht hat, der neu entstehende Strom in seiner Richtung dem anfänglichen entgegengesetzt ist.

Auch wenn die (zuvor polarisirte) feste Scheibe während der Ruhezeit nur um 90° verstellt worden ist, gelangt die Maschine bei abermaliger Rotation wiederum zur Wirksamkeit. Und dieser Fall ist besonders interessant, weil dabei die gezahnten Belege, wenn deren nur zwei an der Scheibe vorhanden sind und sie die gewöhnliche Gröfse nicht überschreiten ¹⁾, aufser Activität gesetzt werden.

Der entstehende Strom ist rein die Wirkung zweier aus der polaren Elektrisirung der festen Scheibe hervorgegangener Elektrophore, eines positiven und eines negativen, vor welchen die bewegliche Scheibe rotirt: und daher erhält man ihn in gleicher Stärke und gleicher Richtung, welche eine Richtung die Rotation dieser Scheibe auch haben mag;

1) Werden dagegen diese Belege, wie es Hr. Holtz in neuerer Zeit zur vermehrten Wirksamkeit des schrägen Conductors gethan hat, durch einen angelegten bogenförmigen Streif von dünnem Papier bis zu einem Quadranten verlängert, so dafs ihre Enden bei der angegebenen Stellung der festen Scheibe bis zu den horizontalen Metallkämmen hinanreichen, so sind die Erscheinungen im Ganzen dieselben wie im Fall, wenn die feste Scheibe nicht um 90° gedreht hätte. Der entstehende Strom ist aber wenig stabil und schwach, und der Hilfsconductor, wie er auch gestellt seyn mag, vernichtet ihn gänzlich.

Bei solchen quadrantenförmigen Belegen und der angegebenen Stellung der festen Scheibe läfst sich übrigens der Strom, wenn diese Scheibe noch ganz indifferent ist, auf die gewöhnliche Weise erregen. Nur ist er viel schwächer als im Fall die Kämme den Zähnen näher stehen; auch ist dabei der Hilfsconductor nicht anwendbar.

und die Lichtpinself an der Scheibe kehren sich um bei einem Umdrehen der Rotation; sie sind dieser immer entgegengerichtet.

Richtung dieses Elektrophorstroms hängt lediglich davon ab, in welchem Sinne die feste Scheibe verstellt worden ist, da die Metallkämme immer die entgegengesetzte Ladung von derjenigen ausströmen, welche die ihnen gegenüberstehenden Hälften dieser Scheibe besitzen.

Stärke des Stroms ist ganz ansehnlich; ich habe seiner Funken von fünf Zoll Länge erhalten, und wenn die Metallkämme bloß durch einen metallischen, flüssigen oder gasigen Leiter verbunden sind, besitzt er auch beträchtliche Dauer.

Er kann aber nicht den eigentlichen Strom der Holtz'schen Influenzmaschine weder ersetzen, noch wie man glaubt, der ihn durch einen Kautschuck-Elektrophor hervorgerufen hat¹⁾, erklären. Es mangelt ihm das Princip der steten Erneuerung der Elektricität, durch die Holtz'sche Maschine, so lange sie in Rotation wird und die Elektroden eine genügend ausgeglichene Verbindung der Metallkämme darbieten, zu einer wirklichen Elektricitätsquelle wird.

Elektrophorstrom nimmt allmählig ab, nicht allein weil die Elektrophore ihre Kraft nach und nach verlieren, sondern auch, weil sie von Seiten der rotirenden Scheibe eine Rückwirkung erfahren, vermöge welcher sie langsam in einem anderen Sinne elektrisirt werden. Beweis davon giebt der Umstand, daß wenn die feste Scheibe wieder in ihre ursprüngliche Stellung zurück ver-
 wird, man entweder keinen Strom bekommt, oder einen dem anfänglichen entgegengerichtet ist.

Man kann nun auch nach Allem diesem dem Elektrophorstrom ein practischer Werth beigelegt werden kann, so doch andererseits theoretisches Interesse genug, um ihn schenswerth erscheinen zu lassen, der Maschine eine Beobachtung desselben geeignete Einrichtung zu geben.

pt. rend. T. LXIII (1866) p. 771

Man könnte ihr zu dem Ende eine feste Scheibe mit zwei Belegen hinzufügen; allein ich glaube, daß dies nicht gerade nothwendig wäre, es vielmehr hinreichen würde, an der Scheibe mit vier Belegen zwei der Zähne abnehmbar zu machen, was bei der vorhin beschriebenen Einrichtung jedenfalls keine Schwierigkeit hätte. Versucht habe ich indess noch nicht.

Schließlich sey hier noch einer interessanten Combination gedacht, durch welche man neben dem eigentlichen Strom der Maschine, den ich den Hauptstrom nennen will, einen zweiten Strom bekommt, der als Nebenstrom zu betrachten ist ¹⁾.

Zu dem Ende muß die feste Scheibe mit zwei gezahnten Belegen von gewöhnlicher Größe versehen seyn, und so gestellt werden, daß der eine dieser Belege senkrecht unter dem andern liegt. Bringt man nun vor ihnen den drehbaren Hilfsconductor ebenfalls in lothrechter Stellung an, so kann man sie in gewöhnlicher Weise erregen ²⁾, und in den Elektroden der horizontalen Kämme, denen keine gezahnten Belege gegenüberstehen, den Nebenstrom hervorrufen.

Der letztere Strom geht offenbar, der Hauptsache nach, von der rotirenden Scheibe aus. Führt man nämlich dem oberen Beleg z. B. positive Elektricität zu, indem man ihn mit dem Deckel eines Elektrophors berührt, so strömt der gegenüberstehende Kamm des senkrechten Conductors negative Elektricität auf die Scheibe. Durch die Rotation wird diese negative Elektricität an den rechtsliegenden horizontalen Kamm geführt, der dem gemäß positive Elektricität ausströmt. In ähnlicher Weise giebt, bei der angenommenen Erregung, der untere Kamm des lothrechten Conductors positive Elektricität aus, welche von der rotirenden Scheibe

1) Dieser Abschnitt ist nach späteren Erfahrungen etwas verändert und erweitert worden. P.

2) Zur Erregung des Hauptstromes ist jedoch nöthig die Elektroden des Nebenstroms etwas auseinander zu ziehen; sonst geschieht sie äußerst schwierig, vielleicht gar nicht.

links liegenden horizontalen Kamm geführt wird
n zur Ausströmung von negativer Elektricität ver-

Negativen zum Positiven gerechnet, geht also der
dem lothrechten Conductor von oben nach unten,
an horizontalen Elektroden von links nach rechts.
Der letztere Strom von der festen Scheibe hervor-
so müßte er, da diese Scheibe durch die Belege
elektrisiert wird wie die rotirende, durch den loth-
conductor, entgegengesetzte Richtung haben. Dies
auch die Erfahrung. Denn wenn man den loth-
conductor fortnimmt, bekommt man ebenfalls einen
Strom, der aber schwächer ist und entgegengesetzte
besitzt.

Strom, den man bei Anwesenheit des lothrechten
Stroms beobachtet, ist also nur die Differenz zweier
Strome, und dies erklärt wohl zur Genüge, weshalb
der komplexe Strom verhältnißmäßig so gering an Elek-
tricität ist. Die Funken, welche man durch Einschalt-
en von Flaschen bekommt, folgen nur langsam auf ein-
ander, aber sie haben dafür eine bedeutende Schlagweite.
Wenn man die negative Elektrode in einer zwei Zoll großen
Röhre liegen lasse, erhalte ich Funken von über sechs Zoll

sogar eine Eigenthümlichkeit dieser Combination,
daß die langen Funken besser erhält als die kurzen.
Je mehr die Funken im Nebenstrom sind, desto besser
erhält sich der Hauptstrom, der hier gleichsam die Stelle
einnimmt der gewöhnlichen Elektrisirmaschine vertritt,
die die rotirende Scheibe mit Elektricität versieht.

Wenn man die Funken des Nebenstroms eine längere
Zeit hindurch beobachtet, so beobachtet man, daß sie immer langsamer
auf einander folgen und endlich ganz
ausfallen. Dies ist offenbar eine Wirkung des entgegen-
gesetzten Nebenstroms der hinteren festen Scheibe, die um
elektrisiert wird, je länger die Operation dauert.
Um diesen Uebelstand zu entfernen, ließ ich die feste

Scheibe vor den Kämme der horizontalen Elektroden mit grofsen Ausschnitten versehen, so dafs auf diese Kämme nur die rotirende Scheibe wirken konnte. (Während an den gezahnten Belegen vor dem lothrechten Conductor nichts geändert wurde.)

Der Erfolg dieser Abänderung entsprach der Erwartung.

Der hintere Nebenstrom war entfernt worden, und die Funken erschienen nun in gleichem Tempo, wie lange man auch die Operation unterhalten mochte.

Die gleiche und langsame Entwicklung der Elektricität in diesem Strom, verbunden mit der guten Eigenschaft, die er mit dem vorhin genannten Elektrophorstrom gemein hat, sich niemals umkehren zu können, machen ihn vorzugsweise geeignet, Flaschen und Batterien bis zu einem festgesetzten Grade zu laden.

VII. Ueber das Höhenmessen mit dem Barometer; ¹⁾ von Dr. Richard Rühlmann in Karlsruhe.

Wenn bei Ableitung der Gleichungen für barometrische Höhenmessungen auf die Anziehungen derjenigen Erdschichten Rücksicht genommen wird, welche sich in vertikaler Richtung vom Meereshorizont bis zu den Stationen erstrecken, so lautet die Formel:

$$h = \frac{0^{\text{met}},76 \cdot D}{A \cdot M} \left\{ 1 + \alpha \frac{t' + t''}{2} \right\} \left\{ 1 - \frac{1-c}{2} \left(\frac{\sigma'}{b'} + \frac{\sigma''}{b''} \right) \right\} \left\{ 1 + \frac{2z+h}{r_q} \right\} \\ \times \left\{ 1 - \frac{1}{\alpha \cos 2\varphi} \right\} \left\{ \log \frac{b'}{b''} + \frac{h}{r_q} \cdot M \left(2 + \frac{3}{2} \delta \right) \right\}.$$

Hierin bedeutet: D die Dichte des Quecksilbers bei 0° ,

1) Ein Auszug aus diesem Artikel ist durch Hrn. Geheimrath Dove in der Königl. Akademie d. Wissenschaften zu Berlin (Sitzung vom 15. März 1869) mitgetheilt worden.

A die Dichte der Luft bei 0^{met} , 76 Druck und 0° Temperatur, M den Modulus des Brigg'schen Logarithmensystems, t' Temperatur, b' Barometerstand, σ' Dunstdruck an der unteren, t'' , b'' , σ'' die entsprechenden Werthe an der oberen Station, α den Ausdehnungscoefficienten der Luft, c die Dichte des Wasserdampfes, die der Luft gleich 1 gesetzt, z die Höhe der unteren Station über dem Meere, r_{φ} den für die betreffende Breite φ geltende Erdradius, a den Coefficient für Aenderung der Schwere mit der Breite, δ die Dichte der oberen Erdschichten, die mittlere Dichte der Erde als Einheit angenommen.

Die Voraussetzungen dieser Formel sind die folgenden:
 1) daß die Atmosphäre sich im Gleichgewicht befinde,
 2) daß für die mittlere Temperatur des zwischen beiden Stationen liegenden Luftgewichtes das arithmetische Mittel der Temperatur an der oberen und unteren Station gesetzt werden könne, 3) daß für die Aenderung der Dichte der Luft durch den in ihr enthaltenen Wasserdampf das arithmetische Mittel dieser Aenderungen an der oberen und unteren Station eingeführt werden dürfe.

Diese Formel weicht von der von Laplace in der *Mécanique céleste* gegebenen nur wenig ab; diese letztere aber hat mir, nach Einführung der Regnault'schen Bestimmungen der betreffenden Constanten und Berücksichtigung des Einflusses des Wasserdampfes, zur Berechnung einer großen Zahl barometrischer Höhenmessungen gedient.

Aus Beobachtungen, welche ich mit Hrn. Dr. Albrecht im Jahre 1864 am Valtenberge in Sachsen (Höhendifferenz beider Stationen 869 Par. Fufs) angestellt habe, und aus sechsjährigen Mitteln der meteorologischen Beobachtungen, welche in Genf und auf dem großen St. Bernhard unter Plantamour's Leitung angestellt werden (Höhendifferenz 2070^{met}) haben sich folgende Erfahrungsergebnisse ergeben.

1) Die aus Barometer- und Thermometerbeobachtungen berechneten Höhen sind im Allgemeinen am Tage wesent-

lich gröfser als bei Nacht, sie zeigen eine bedeutende tägliche Periode.

2) Die barometrisch bestimmten Höhen erreichen ihr Maximum kurz vor der Zeit der höchsten Tagestemperatur (also meist gegen 1^h), sinken dann rasch während des Nachmittags, langsamer während der Nacht und erreichen ihren kleinsten Werth nahe zur selben Zeit, wo auch die Temperatur am niedrigsten ist. Vom Minimum aus steigt die Curve dann rasch und steil bis zum Maximum gegen Mittag.

Ein kleines relatives Maximum, ungefähr 2 bis 3 Stunden vor dem Minimum, scheint mehrfach angedeutet, tritt aber nicht immer unzweifelhaft hervor.

3) Die tägliche Periode zeigt sich ferner nur deutlich bei Tagen, an denen bei nahe wolkenlosem Himmel eine regelmässige Bestrahlung durch die Sonne bei Tage und eine ungestörte Ausstrahlung der Wärme des Erdbodens gegen den kalten Himmelsraum stattfindet.

An trüben oder windigen Tagen vermindert sich die Amplitude der Periode sehr, ohne jedoch ganz zu verschwinden. Die Gröfse der täglichen Periode ist auch von den localen Verhältnissen sehr abhängig; sie scheint besonders da wesentlich hervorzutreten, wo die Aus- und Einstrahlungsfähigkeit des Bodens für Wärme grofs, die Wärmecapacität desselben aber gering ist.

Nur für kurze Zeit kann dieselbe durch zufällige Störungen der normalen Verhältnisse ganz zum Verschwinden gebracht werden. Der Charakter der täglichen Periode ist in den einzelnen Monaten, den sehr verschiedenen Umständen der Jahreszeiten entsprechend, sehr verschieden. Die Sommer Monate zeigen sehr grofse Ausdehnung der täglichen Periode (mit einer mittleren Amplitude von 40^{mm} bei einer Höhe von 2070^{mm}), während dieselbe in den Herbst- und Wintermonaten sehr klein wird, im December aber fast ganz verschwindet (die mittlere Amplitude beträgt für die gleiche Höhe dann nur noch 13^{mm}).

4) Die aus Tages- und Monatsmitteln berechneten Höhen zeigen eine jährliche Periode. Dieselben sind im Winter

im Sommer zu groß. Die Amplitude der Abweichung ist jedoch geringer als die der täglichen Resultate meteorologischer Beobachtungen, welche von den wahren Werthen sich immer entfernen.

Perioden der barometrisch gefundenen Höhen, sowohl als die jährlichen, zerfallen in zwei Klassen, der eine, und zwar der bei weitem größten Variationen der Temperatur und der anderen, die von den Veränderungen der Barometerstände herkommt. Diese Perioden haben im Allgemeinen entgegengesetzte

nämlich

$$\frac{\partial h}{\partial \tau} \cdot \Delta \tau \equiv A$$

$$\frac{\partial h}{\partial b'} \cdot \Delta b' - \frac{\partial h}{\partial b''} \cdot \Delta b'' \equiv B$$

$\Delta \tau$ die Abweichung der eingeführten Luft von ihrem Mittel und unter Δb die Abweichung des Barometerstandes von seinem Mittel verstehen, diese beiden Größen selbstverständlich (den Fall vorausgesetzt, dass die Luft in der Periode als constant vorliegt). Δh die Abweichung der berechneten Höhe von der mittlern gefundenen dar, d. h.

$$\Delta h = A + B.$$

Wäre B der Aenderung des Luftgewichtes in der Periode, so müsste, wenn τ richtig bestimmt, so müsste:

$$A = -B \text{ und } \Delta h = 0$$

also, dass τ nicht richtig bestimmt seyn kann, wenn die Perioden in verhältnissmässig gleicher Ausdehnung bei sehr kleinen Höhen findet, wo man sicher eine proportionale Aenderung der Lufttemperatur voraussetzen kann, so kommt man zu dem Schlusse, dass in meteorologischen Hauptperioden die Temperatur bei weitem nicht in dem Maasse ändert, als

dieses die Thermometer angeben; dass die Luft nur sehr wenig und zögernd an den täglichen Schwankungen und in vermindertem Maasse an den jährlichen Schwankungen Antheil nimmt.

Nach diesen Erfahrungen lag es nahe, das Problem umzukehren und aus dem bekannten Höhenunterschiede zweier Stationen und den bekannten sonstigen Daten diejenige Temperatur zu bestimmen, welche man dem Luftgewichte beilegen müfste, um die wahre Höhe zu erhalten.

Man bestimmt auf diese Weise, unter der Voraussetzung, dass die Barometerstände vollständig richtig seyen, die mittlere wahre Temperatur des Luftgewichtes, welche, wenn $f(H)$ diejenige Function bezeichnet, durch welche die Abhängigkeit der wahren Lufttemperatur von der Höhe H dargestellt wird, definirt wird durch die Gleichung:

$$\tau = \frac{1}{h} \int_2^{z+h} f(H) dh.$$

Kann man $f(H)$ innerhalb des Intervalles h als lineare Function ansehen, so gilt τ für den Halbirungspunkt der Verbindungslinie beider Stationen.

Für die auf diese Weise bestimmten wahren Lufttemperaturen hat sich aus den sechsjährigen Mitteln der Beobachtungen in Genf und Bernhard gezeigt, dass die Amplituden der Perioden sehr gering und die Extreme gegen die der Thermometerangaben wesentlich verzögert sind. Die im Vorhergehenden gezogenen Schlüsse wurden durch die Erfahrung vollständig bestätigt. Es wird damit gezeigt, dass die Thermometer uns im Allgemeinen keine Lufttemperaturen angeben können. Die Ursache des Unterschiedes zwischen Angabe der Thermometer und Temperatur der Luft ist darin zu suchen, dass der Boden in Folge eines verhältnismässig grossen Absorptions- und Emissionsvermögens für Wärmestrahlen sich bei der Bestrahlung durch die Sonne stark erwärmt, bei Nacht durch Ausstrahlung gegen den kalten Himmelsraum stark abkühlt. — Die Thermometer hängen nun meist in verhältnismässig geringer Entfernung

den Theilen der Erdoberfläche und nehmen eine Emissionsvermögen der Kugel derselben entsprechende Wärme auf oder geben sie ab, und zeigen somit nicht nur durch Wärmestrahlung der Umgebung Wärme abzugeben, sondern auch durch Wärmeleitung Wärme zu empfangen.

Es hingegen wird, in Folge ihrer überaus geringen Wärme- und Emissionsfähigkeit und in Folge ihrer Leichtigkeit, weder durch die Durchstrahlung, noch durch die dauernde Erwärmung durch Leitung ihre Temperatur wesentlich ändern.

Es ergibt sich daher, daß die Luftmasse zwischen dem St. Bernhard und Genf nur wenig an der kurz andauernden tägliche, hingegen ziemlich merklich an der jährlichen Temperatur Antheil nimmt.

Es ist daher in den Perioden der barometrischen Höhenmessungen, also, wie auf diese Weise erkannt werden kann, daß dem Luftgewichte, welches zur Basis der Berechnung dient, falsche Temperaturen zugeschrieben werden, das arithmetische Mittel der Thermometer-Ableesungen der oberen und unteren Station oder sonst eine andere Function derselben als Lufttemperatur eingeführt

beizulegen zu den angeführten Sätzen, Ausführungen und Anwendungen der gefundenen Resultate werden, in einer besonderen Brochüre gegeben werden.

Genf d. 20. Juni 1869.

Ueber Wärmeleitung in organischen Körpern; von C. B. Greif.

Die Erfahrung hatte gelehrt, daß Körper, welche verschiedene Leitungsvermögen haben, nach den Richtungen dieser Vermögen in anderen physikalischen Eigenschaften Varietäten zeigen. Von dieser Erfahrung ausgehend

hatte Senarmont die Wärmeleitungsfähigkeit in krystallisirten Körpern untersucht, und war zu den bekannten, schönen, von ihm veröffentlichten Resultaten gekommen. Auf eben diese Erfahrung sich stützend haben dann de la Rive und Decandolle nach der Methode Senarmont's die Wärmeleitungsfähigkeit der Hölzer untersucht, und gefunden, daß dieselbe in der Richtung der Fasern stets gröfser ist, als in der darauf senkrechten. Knoblauch hat später ihre Versuche wiederholt und bestätigt gefunden. Bei den von ihm untersuchten Holzarten war die Verschiedenheit der Leitungsfähigkeit in den angegebenen Richtungen desto gröfser, je weniger dicht das Holz war. Auch ich habe mich in der letzten Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigt, und mir zunächst die Frage gestellt, ob auch bei den Hölzern, wie bei den Krystallen, die isotherme Fläche bald ein Umdrehungsellipsoid um die grofse Axe, bald ein dreiaxiges Ellipsoid sey. Zu diesem Behufe habe ich mir von jedem untersuchten Holze sowohl Plättchen in der Richtung der Fasern, als auch solche in der darauf senkrechten Richtung schneiden lassen. Während bei den ersteren das Wachs stets in einer Ellipse schmolz, deren grofse Axe in der Richtung der Fasern lag, bildete bei den letzteren das geschmolzene Wachs ohne Ausnahme einen Kreis. Es ist also bei den Hölzern die Wärmeleitungsfähigkeit senkrecht zur Richtung der Fasern nach allen Richtungen ganz gleich. Die Hölzer verhalten sich in dieser Beziehung wie die Krystalle des quadratischen und des hexagonalen Systems. Ihre isotherme Fläche ist ein Umdrehungsellipsoid um die grofse Axe. Außerdem ging aber auch noch aus den Versuchen hervor, daß der von Knoblauch auf Grund seiner Versuche ausgesprochene Satz, daß die Verschiedenheit in der Wärmeleitung gröfser sey in den weniger dichten Körpern, als in den dichteren, keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann. Ich erhielt nämlich auf Weissenbuchenholz und auf Nufsbaumholz stets eine gestrecktere Ellipse, als auf Tannenholz. Da ferner alle organischen Körper sowohl des Thier- als des Pflanzenreichs

eine ähnliche fibröse Structur, wie die Hölzer zeigen, so lag der Gedanken nahe, die Untersuchung auch auf die übrigen organischen Körper auszudehnen. Ich habe daher nach der Senarmont'schen Methode zunächst folgende pflanzliche Stoffe auf ihre Wärmeleitungsfähigkeit geprüft: die Rinde der Platane, der Birke, der Fichte, der Buche und der Eiche, das Blatt des Ahorn, der Ulme, der Eiche, der Erle, der *ficus elastica* und der *pirus Japonica*, die Wurzel der Weißbuche und der zahmen Kastanie (*castanea vesca*), die Möhre, die Kartoffel, die Kohlrabi, den Apfel, die Birne, die Eichel, die Roßkastanie und die Muskatnuss. Von den Thierstoffen wurden der Untersuchung unterworfen: der Magen des Hammels, die Ochsenblase, die Haut eines Rindes, die Klaue eines Kalbs, der Huf eines Ochsen, der Schenkelknochen eines Ochsen, das Büffelhorn, das Hirschhorn, das Elfenbein, die Perlmutter und die Schale von *haliotis* (Seeohr). Wenn die Dimensionen des Körpers es erlaubten, wurden mindestens zwei Schnitte gemacht, ein Längsschnitt und ein Querschnitt, bei mehreren Stoffen konnten aber auch drei Schnitte, nämlich zwei auf einander senkrechte Längsschnitte und ein Querschnitt, hergestellt werden. Alle Versuche wurden 5 bis 6 mal wiederholt, um zu constatiren, daß die Resultate vollkommen übereinstimmten. Die Untersuchung ergab, daß bei allen der Prüfung unterworfenen flächenartigen Gebilden, wie bei den verschiedenen Blättern, der Haut von einem Rinde, der Ochsenblase usw., das geschmolzene Wachs stets eine Ellipse bald von größerer, bald von kleinerer Excentricität bildete. Ziemlich gestreckt z. B. waren die Ellipsen auf den Blättern der Ulme und der Erle, auf der Schale von *haliotis*, auf der Ochsenblase und dem Hammelmagen. Wenn von den Stoffen Längsschnitte und Querschnitte untersucht werden konnten, erhielt ich auf den Längsschnitten ohne Ausnahme Ellipsen, auf den Querschnitten mit den noch zu erwähnenden Ausnahmen Kreise. Die gestrecktesten Ellipsen, die ich bei meinen Versuchen überhaupt bekommen habe, bildeten sich auf den Längsschnitten der Kartoffel, sie waren ent-

schieden noch gestreckter, als diejenigen, welche auf Kalkspath gebildet werden. Andere dagegen hatten eine so geringe Excentricität, wie diejenigen, welche beim Quarz auf einer mit der krystallographischen Hauptaxe parallelen Platte entstehen. Während in den Längsschnitten die grofse Axe der Ellipse in der Regel in der Längsrichtung lag, war dieselbe in dem Längsschnitt der Eichel senkrecht zur Länge. Was endlich die erwähnten Fälle betrifft, in welchen bei den Querschnitten keine Kreise, sondern auch Ellipsen gebildet wurden, so kamen diese vor bei den Wurzeln der Weifsbuche und der zahmen Kastanie, bei den Rinden der Fichte und der Eiche und bei dem Hufe des Ochsen. Die Querschnitte der Rinden waren Schnitte senkrecht zur Länge des Stamms, und der Querschnitt des Hufes war ein Schnitt senkrecht zur Länge der Sohle des Hufes. Bei den erwähnten Wurzeln und Rinden waren die Ellipsen der Querschnitte weniger gestreckt, als diejenigen der Längsschnitte, bei dem Hufe war es grade umgekehrt.

Werden die Ergebnisse der angeführten Versuche zusammengefaßt, so lassen sie sich in folgenden zwei Sätzen aussprechen: 1) Wie in den Krystallen mit Ausnahme derjenigen des regulären Systems ist auch in allen organischen Körpern die Wärmeleitungsfähigkeit nach verschiedenen Richtungen verschieden; und 2) die isotherme Fläche in den organischen Körpern ist bald ein Umdrehungsellipsoid, wie bei den Krystallen des rhombischen, des monoklinischen und des triklinischen Systems.

Ueber den Feldspath vom N  r  dal in Norwegen; von C. Rammelsberg.

einiger Zeit beschrieb Prof. v. Rath den Feldspath aus dem Norit des N  r  dal in Norwegen ¹⁾, welcher deutliche Zwillingsstreifung und ein V.-G. = 2,714 be-
Die Analyse erwies ihn als einen Kalk-Natronfeldspath mit vorherrschendem Kalk (etwa 15 Proc.) und nur Natron (1,86 Proc.), allein das gefundene Verhältniss estandtheile erlaubte nicht, diesen Feldspath, gemäss von Tschermak aufgestellten Gesetze, als eine Mischung von Kalkfeldspath (Anorthit) und Natronfeldspath ²⁾ zu betrachten. v. Rath zog daher die Allgemeinheit dieses Gesetzes in Zweifel und suchte die Selbstg  tigkeit der Labradorconstitution, wenigstens für diesen path, wiederherzustellen.

Auf Tschermak's Veranlassung übergab v. Rath demselben eine Probe des Materials, welche von E. Ludwig analysirt wurde. Dieser fand fast doppelt soviel Eisen (3,3 Proc.), auch mehr Thonerde, jedoch weniger Kieselsäure. Auf Grund dieser Untersuchung erklärte Tschermak den Feldspath vom N  r  dal, im Einklang mit demselben Gesetz, für eine Mischung von 25 Proc. Albit und 75 Proc. Anorthit ²⁾.

Prof. v. Rath nahm hieraus Anla  s, Kieselsäure, Thonerde und Kalk abermals zu bestimmen, und erhielt für diese Bestandtheile nahe gleiche Werthe wie früher ³⁾.

In dieser Lage der Sache bat mich mein verehrter Freund Rath unter Zusendung einiger Grm. des Minerals, jene drei Bestandtheile zu bestimmen. Bei Mittheilung

¹⁾ *Ann.* Bd. 136, S. 424.

²⁾ *Monatsschrift der königl. Acad. d. Wissensch.* v. 1. Juli 1869,

³⁾ ferner: *Diese Ann.* Bd. 138, S. 162.

⁴⁾ *Diese Ann.* Bd. 138, S. 171.

lung des Resultats machte ich ihn darauf aufmerksam, daß eine wiederholte Natronbestimmung unerläßlich, und daß eine *genaue* Thonerdebestimmung nur bei dieser Gelegenheit möglich sey, wo die Kieselsäure zuvor (durch Fluorwasserstoff) fortgeschafft wäre. Er entsprach bereitwillig meinem Anerbieten, auch diesen Punkt zu erledigen, durch Mittheilung der Substanz, und bei dieser zweiten Analyse fand ich den Natrongehalt genau ebenso, wie ihn Ludwig gefunden hatte.

Ich stelle hier die sämtlichen Analysen zusammen, nach Abrechnung des Glühverlusts (0,15 Proc. in I, 0,65 in IV).

	Rath		Rg.		Ludwig
	I.	II.	III.	IV.	V.
Na ² O	1,86			3,29	3,30
Ca O	15,65	16,23	15,33	14,67	15,10
Al O ³	31,35	30,77	32,50	32,27	33,26
Si O ²	51,32	51,78	51,35	(49,77)	48,94
	<u>100,18</u>			<u>100</u>	<u>100,60.</u>
Oder					
Na	1,38			2,44	2,45
Ca	11,18	11,59	10,95	10,48	10,78
Al	16,68	16,37	17,29	17,17	17,69
Si	23,95	24,16	23,96	23,22	22,84.

In II und III würde die Natronmenge, wenn man sie aus dem Verlust berechnen wollte, gar nur 1,22 resp. 0,82 Proc. betragen. Ich habe also zunächst zu erklären, worauf die Differenzen in meinen beiden Analysen (deren Material nach Rath's Versicherung gleichartig war) beruhen. Die Kieselsäure ist in IV (Anal. mit H Fl) aus dem Verlust bestimmt. Da an eine *absolut* genaue Bestimmung des Na, Ca und Al nicht zu denken ist, da kleine Verluste unvermeidlich sind, diese Verluste aber auf den indirekt bestimmten Bestandtheil fallen, und seine wahre Gröfse erhöhen, so kann die *Kieselsäure jedenfalls nicht mehr als 49³/₄ Proc. ausmachen*, eher etwas weniger, und ein höherer Gehalt, mehr als

50 Proc., wie ihn die drei ersten Analysen zeigen, ist eben zu hoch, da 49.77 schon ein Maximum ist.

Handelt es sich um eine *genaue* Trennung von Kieselsäure und Thonerde, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten, und ich behaupte, auf vielfache eigene Erfahrungen gestützt, daß eine solche genaue Trennung und Bestimmung beider überhaupt nicht möglich ist, wenn man ein Silikat in bekannter Weise durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufschliesst. Weder die Kieselsäure, noch die Thonerde sind rein, wenn man sie sorgsam prüft, jene hinterläßt, mit Flußsäure abgedampft, immer einen Rückstand, der Thonerde, Kalk (Magnesia), und selbst Alkali enthält, und mit der Thonerde steht es fast noch schlimmer. Ermittelt man nun noch die kleinen Mengen Kieselsäure, die in der sauren Auflösung enthalten sind, und der Thonerde, dem Kalk etc. folgen, so ist es begreiflich, daß man weit eher zuviel als zu wenig Kieselsäure finden wird. Derselbe Umstand war es ja, welcher die Bisilikatnatur der Hornblenden so lange verkennen liefs.

Ist also die Substanz der fünf Feldspathanalysen eine und dieselbe, so erreicht der Gehalt an Kieselsäure nicht 50 Proc., und die Zahlen in I, II und III sind zu groß.

Die Extreme bezüglich der Kieselsäure und Thonerde bieten die Versuche II und V dar. Aber die Summe beider (82,55 und 82,20) differirt nur um 0,35.

Wenn aber unter Voraussetzung der Identität der Substanz die Kieselsäure nicht ganz 50 Proc. beträgt, wie steht es mit der Natronbestimmung in der ersten Analyse?

Niemand hat ein Recht, Rath's Angabe zu bezweifeln. Deshalb mußte die Vermuthung entstehen, die Substanz der Analysen sey nicht identisch, die Feldspathmasse sey nicht homogen, beide Natronmengen seyen das Resultat gleich zuverlässiger Bestimmungen. Hierüber liefs sich durch Behandlung mit Säuren Aufschluß erwarten, und so habe ich eine größere Menge des Gesteins, welches Rath mir übergab, und von welcher das Material zu den früheren Analysen entnommen war, als Pulver mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, und die Kieselsäure von dem Unzersetzten durch

Kochen mit kohlensaurer Natronlösung getrennt, bevor beide getrocknet waren. Ich erhielt:

Unzersetzt	44,64		
Si O ²	28,00	}	50,38
Al O ³	18,20		32,87
Ca O	7,87		14,21
Na ² O	1,65		2,98
	<u>100,36</u>	=	<u>100,64.</u>

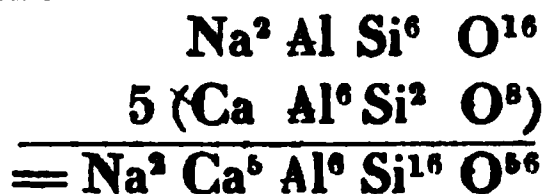
Der zersetzte Antheil hat also die Zusammensetzung des Ganzen. Letzteres ist also kein Gemenge, was auch mit der Beobachtung vollkommen im Einklang steht.

Prof. v. Rath hat, nach Kenntnissnahme dieser Erfahrungen, mir gegenüber sich dahin ausgesprochen, daßs auch er an der homogenen Natur der Feldspathsubstanz nie gezweifelt habe, daßs er aber allerdings einen Verlust bei seiner Natronbestimmung als möglich erachte. Erst durch diese allein berechnete Selbstkritik wird es erlaubt seyn, Ludwig's und meine Analyse als den Ausdruck der Zusammensetzung des Nöröedaler Feldspaths hinzustellen.

Nun ist das Atomverhältniß

	Al : Si	Na : Ca	Ca : Al	R : Al ¹⁾
IV.	1 : 2,57	1 : 2,45	0,8 : 1	1 : 1
V.	1 : 2,52	1 : 2,5	0,83 : 1	1 : 1.

Geht man von dem einfachen Verhältniß Na : Ca = 1 : 2,5 = 2 : 5 aus, so hat man eine Mischung von 1 Mol. Albit und 5 Mol. Anorthit



berechnet zu

Na ² O	3,23	}	
Ca O	14,60		27,4 Albit
Al O ³	32,11		72,6 Anorthit
Si O ²	50,06		
	<u>100.</u>		

Es muß dann Al : Si = 3 : 8 = 1 : 2,66 (gef. 2,57 Rg.) seyn.

1) $\bar{R} = \text{Ca} + \frac{\text{Na}}{2}$.

Tschermak's Annahme von 25 Albit und 75 Anorthit ist nicht ganz correct; sie würde das Mol.-Verhältniß beider $= 5 : 28$ ergeben, d. h. $\text{Na} : \text{Ca} = 1 : 2,8$ ($\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2,6$) statt $1 : 2,5$.

Der Feldspath vom Nārøedal entspricht also dem für die Kalk-Natronfeldspathe von Tschermak aufgestellten Mischungsregel. Er steht an der Gränze von Anorthit und Labrador, in dem Sinne, wie diese Namen gewöhnlich genommen werden, und sein Vorkommen beschränkt sich nicht auf jenen Punkt.

**X. *Diathermansie einer Reihe von Stoffen für Wärme sehr geringer Brechbarkeit;*
von Carl Schultz-Sellack. ¹⁾**

Die Absorption, welche Licht und Wärme bei der Durchstrahlung von Stoffen in gewöhnlicher Temperatur erfahren, ist in den wenigsten Fällen charakteristisch in dem Maasse, wie es die Absorption und Emission der glühenden Gase ist. Einige gefärbte Gase, die Verbindungen von Yttrium, Didym und anderen zeigen im sichtbaren Theil des Spectrums hervortretende Absorptionsstreifen; für die meisten Stoffe ist die Farbe nur ein unvollkommenes Merkmal.

Die nicht sichtbaren Wärmestrahlen werden, nach den Versuchen von Masson und Jamin, von den durchsichtigen Stoffen im Allgemeinen um so stärker absorbirt je geringer ihre Brechbarkeit ist; die im Spectrum dem Roth zunächst liegenden dunklen Strahlen werden von den meisten durchsichtigen Substanzen durchgelassen. Die von Kohlenrufs bei 100° ausgestrahlte Wärme wird von fast allen Stoffen so stark absorbirt, daß schon Schichten von mäßiger Dicke für dieselbe undurchdringlich sind. Die Kohlen-

1) Bisher bloß; Carl Schultz.

rufswärme von 100° , welche spectral noch nicht untersucht ist, muß deshalb aus Strahlen von bedeutend geringerer Brechbarkeit als die rothen bestehen. In dünnen Schichten, von weniger als $0,5^{\text{mm}}$, respective $0,1^{\text{mm}}$ Dicke, sind, wie Melloni ¹⁾ gezeigt hat, viele Stoffe, wie Glas, Gyps, Glimmer, in äußerst dünner Schicht selbst Kohlenrufs, für diese Wärme merklich durchlässig. Auch dünne Wasserschichten, Seifwasserlamellen oder capillare Schichten zwischen parallelen Flußspathplatten, lassen, nach des Verfassers Beobachtung, die Rufswärme sehr reichlich hindurch.

Die Absorptionscoëfficienten für alle von dieser Quelle ausgesendeten Wärmearten sind aber bei diesen Stoffen so groß, daß durch eine Dicke von mehr als 1^{mm} ein beträchtlicher Antheil von Wärme nicht mehr hindurchgeht. Nur Steinsalz, Flußspath, Schwefel absorbiren, nach Melloni's Beobachtungen, Theile der Kohlenrufswärme in so geringem Verhältniß, daß dieselben dicke Schichten dieser Stoffe durchdringen; die gleiche Eigenschaft hat der Schwefelkohlenstoff, die Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, das Brom, nach Tyndall ²⁾, der Sylvin nach Magnus ³⁾, und wahrscheinlich der Zweifach-Chlorkohlenstoff⁴⁾. Diese Stoffe sind zum Theil Elemente, anderentheils Chloride, ein Fluorid und ein Sulphid.

Ich habe gefunden, daß nicht nur *alle Chlorverbindungen*, sondern auch *Brom-, Jod-, Fluorverbindungen der einfachen Stoffe* und auch eine Anzahl *Sulphide*, welche in dem für diese Untersuchung erforderlichen Zustande erhalten werden konnten, dieselbe Eigenschaft besitzen, *einen beträchtlichen Theil der Rufswärme hindurchlassen*. Die Färbung dieser Stoffe hat also etwas Gemeinsames in Beziehung auf den äußersten Theil des Spectrums.

Als Assistent von Hrn. Prof. Magnus hatte der Verfasser Gelegenheit, den thermoelektrischen Apparat Desselben

1) *Thermochrôse* p. 191.

2) *Phil. Transact.* 1862, p. 67; 1866, p. 83.

3) *Berl. Monatsber.* 1868, S. 307.

4) *Barrett, Phil. Mag.* XXXVI, p. 208.

zur Ermittlung der in der folgenden Tabelle gegebenen Zahlen zu benutzen. Als Wärmequelle diente ein mit Kohlenruss überzogener, durch Wasserdampf geheizter Metallwürfel und eine Scot'sche Leuchtgasflamme; die Zahlen sind aus den Ablenkungen des Spiegelgalvanometers procentisch auf den Werth der directen Strahlung berechnet.

Durchstrahlte Substanz	Dicke	Durchgehende Wärmemenge	
		Rufs von 100°	Leuchtgasflamme
Chlorsilber (Ag Cl)	3 ^{mm}	46 Proc.	30 Proc.
Bromsilber (Ag Br)	3	45	42
Bromkalium (K Br)	3	16	13
Jodkalium (K J)	3	11	10
Kryolith (Al ₂ Na ₆ Fl ₁₂)	10	7	23
Zinkblende (Zn S)	5	29	23
Schwefelarsen (As ₂ S ₂)			
mit Schwefel	0,8	21	26
do. do.	3	8	12
Glasiges Selen	0,4	50	36
do.	3	16	5.

Die nicht zur Thermosäule gelangende Wärme geht nur zum Theil durch Absorption, zum Theil durch regelmäßige Reflexion und durch Diffusion verloren. Der wahre Werth der Absorption muß also im allgemeinen geringer seyn als ihn die mitgetheilten Zahlen angeben, welche überdies wegen der unbekannten Zusammensetzung der angewendeten Wärme nicht die Bedeutung von ermittelten Constanten haben können.

Von den untersuchten Stoffen waren vollkommen homogen nur die Zinkblende, von welcher Hr. Prof. Rose mir eine ausgezeichnet klare, schwach gelb gefärbte Platte zur Untersuchung übergab, und das glasige Selen, welches durch Schmelzen und Pressen zwischen dünnen Glastafeln in spiegelnden Platten erhalten war. Die Kryolithplatte, welche ich Hrn. Dr. Krantz in Bonn verdanke, war in der Masse ziemlich klar, aber doch voll feiner Risse.

Chlorsilber und Bromsilber werden durch Schmelzen im

Chlor-, respective Bromdampfstrom als vollkommen glasklare Massen erhalten, denen man durch Umschmelzen zwischen dünnen Glasplatten glatte Oberflächen geben kann. Die Salze haften an dem Glase außerordentlich fest; erwärmte concentrirte Salpetersäure, welche die Salze selbst nicht merklich angreift, zieht sich aber capillar zwischen das Glas und das Silbersalz und bewirkt die Trennung. Das Chlorsilber erscheint vollkommen farblos, das Bromsilber hell bernsteingelb; geschmolzen und stärker erhitzt sind beide Salze dunkelbraun.

Durch Schmelzung erhaltene Platten von Chlornatrium lassen, wie schon Knoblauch fand ¹⁾, die Rufswärme hindurch. Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium geben geschmolzen, glasklare Massen, wenn die Substanzen in klaren Krystallen angewendet werden, wie man dieselben durch sehr langsames Verdunsten der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Durch das Zusammenziehen beim Erstarren bilden sich indessen meist zunächst der erstarrenden Oberfläche Hohlräume und Bläschen, so daß die Platten niemals völlig homogen und durchsichtig sind. Jodsilber erstarrt zunächst zu einer hellgelb durchsichtigen glasigen Masse, welche aber bei weiterem Erkalten plötzlich trübe wird. Aehnlich verhalten sich Chlorblei und andere Haloïdsalze; das Chlorblei färbt sich beim starken Erhitzen im Chlorstrom nicht dunkel.

Glasiges Selen wurde in der angegebenen Weise in Platten erhalten; Platten von weniger als 1^{mm} Dicke lassen von dem leuchtenden Spectrum des directen Sonnenlichtes nur eine ziemlich schmale Bande im alleräußersten Roth hindurch, Platten von mehr als 2^{mm} Dicke lassen auch das intensive Sonnenlicht nicht mehr wahrnehmbar durchdringen. Das durch fortgesetztes Erwärmen des glasigen Selen auf 150° erhaltene krystallinische Selen ist selbst in dünnen Schichten für Licht und Wärme undurchdringlich.

In derselben Weise wurden Platten erhalten aus einer Mischung von Schwefelarsen mit Schwefel. Diese Mischung

1) Pogg. Ann. Bd. 120, S. 177.

sie nicht mehr als höchstens 3 Th. Schwefel auf eichschwefelarsen enthalten, erstarren zu amorphen Massen von gelbbrauner Farbe, welche bei großer Gefäßtiefe erst nach Wochen hart und spröde werden.

Zahl flüssiger Verbindungen und Auflösungen, welche fest nicht in geeignetem Zustande erhalten konnten, wurden in einem mit planparallelen, Steinsalzplatten verschlossenen Glasgefäß in 8" Tiefe untersucht.

Die folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen geben die durch das gefüllte Gefäß hindurchgehende Wärme in Vergleich mit der durch das leere Gefäß hindurchgehenden Wärme. Diese Zahlen sind deshalb noch weniger als die in der Tabelle aufgeführten absoluten Werthe der Absorp-

Strahlte Substanz	Durchgehende Wärme	
	Rufs von 100°	Leuchtgasflamme
(Sn Cl ₄)	44 Proc.	80 Proc.
Schwefelchlorid (S Cl ₂)	41	95
Schwefelkohlenstoff (C S ₂)	50	51
Chlorkohlenstoff	52	57
(Sn J ₄) in Chlorkohlenstoff	44	47
Chlorkohlenstoff (C ₂ Cl ₆)	5	38
(C ₂ H ₅ Cl ₃)	2	30
Schwefelchlorid (C ₂ H ₄ Cl ₂)	0	12
(C ₂ H ₅ J)	0	12.

Die Phosphorlösung enthielt auf 10 Th. Phosphor nur 1 Th. Schwefelkohlenstoff, die Lösung von Zinnjodid 1,5 Th.

1 Th. C S₂, die Lösung von Chlorkohlenstoff 1,5 und 4 Th. C S₂.

Die Stoffe, welche für die Rufswärme atherman sind, wie Campher und andere, sind auch in Schwefelkohlenstofflösung atherman; umgekehrt darf man aus der

Diathermasie der Lösungen wohl auf die Diathermasie der gelösten Stoffe schließen.

Nach den vorstehenden Versuchen ist es wahrscheinlich, daß die *Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorverbindungen aller Elemente in fester oder flüssiger Form für die Kohlenrusswärme von 100° theilweise diatherman sind; ebenso viele Sulphide.* Die Haloïdverbindungen complexer Radicale, von Ammonium, Aethyl, Aethylen usw. scheinen die Eigenschaft der Verbindungen der Elemente nicht zu theilen. Die Sauerstoffverbindungen dagegen, wie Wasser, Borsäure, arsenige Säure sind meistens starke Absorbenten dieser Wärme. Von den Elementen sind die sogenannten Metalloïde für die Russwärme anscheinend gut durchlässig; vielleicht ist auch der Kohlenstoff, als schwarze Kohle ein sehr starker Absorbent der Wärme, als Diamant für die Russwärme diatherman. Die Metalle Gold und Silber sind selbst in durchsichtigen Blättchen für dunkle Wärme opak, wie schon Knoblauch¹⁾ beobachtet hat.

Man hat früher angenommen, daß alle Stoffe die dunkle Wärme um so stärker absorbiren, je geringer ihre Brechbarkeit ist, die Wärme von dunklen Wärmequellen stärker als die von leuchtenden. Eine Ausnahme hiervon machte nach Melloni's Beobachtung²⁾ nur der Kohlenruss in sehr dünner Schicht; derselbe absorbirt umgekehrt die Wärme von leuchtenden Quellen stärker als die von dunklen. Dasselbe Verhalten zeigen in hervortretender Weise eine Anzahl der in der ersten Tabelle aufgeführten Stoffe: Selen, Zinkblende, Chlorsilber.

Diese Stoffe müssen also für gewisse Wärmearten, zwischen den äußersten dunklen Strahlen welche sie durchlassen und dem Roth im Spectrum ein hervortretendes Absorptionsvermögen haben, also Absorptionsbanden im dunklen Theil des Spectrums zeigen.

Berlin, Juni 1869.

1) Pogg. Ann. Bd. 101, S. 161.

2) Ann. d. chim. t. 72, p. 40.

XI. *Auffindung von Diamanten in Böhmen.*

Hr. Dr. A. Schafarik, Prof. d. Chemie am böhmischen polytechnischen Landesinstitute, veröffentlicht unter d. 15. Jan. dieses Jahres in einer Prager Zeitung folgende, uns mitgetheilte Nachricht.

Acht Meilen nordwestlich von Prag, zwischen der Eger und dem Mittelgebirge, liegen westlich von Libochovitz die Granatgruben von Dlaschkovitz, welche dem Grafen von Schönborn gehören, seit langem ausgebeutet werden und schon lange wissenschaftlich bekannt und von Prof. A. E. Reufs beschrieben sind. Etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Klafter unter dem Acker- und Lehm Boden liegt dort auf den horizontalen Schichten des Plänerkalkes eine Reihe ausgedehnter flacher Mulden, die sich vom Basaltgebirge nach dem Flusse zu senken und von einer 1 bis 2 Klafter mächtigen Geröllschichte ausgefüllt sind. Das Gerölle besteht vorwiegend aus Brocken von Basalt, daneben noch Gneis, Sandstein, Plänerkalk, und ist gemengt mit Sand und Grus. Letzterer führt neben vorwiegenden Quarzkörnern auch kleine Körner verschiedener Edelsteine, namentlich Pyrop (sogenannten böhmischen Granat), Zirkon, Spinell (sowohl rothen — sogenannten Rubis-Balais, als schwarzen — sogenannten Pleonast), Korund (gewöhnlich blaugrau, unreinen sog. Sapphir), Chrysolit, und (selten) Turmalin. Von diesen wird nur der Pyrop durch Graben, Waschen und Auslesen des Sandes gewonnen und verschliffen, die übrigen wegen ihrer Unreinheit nicht beachtet; höchstens gelangt hie und da etwas davon in Mineraliensammlungen. Die Frau Gräfin von Schönborn läßt indeß die seltenen, etwas ansehnlicheren Exemplare der letztgenannten Edelsteine sammeln, schleifen und zu kleinen Bijoux fassen, um sie als böhmische Souvenirs zu verwenden, deren Hauptwerth natürlich in ihrer relativen Seltenheit liegt. Unlängst kam nun unter mehren derlei Steinchen eins in die Schleiferei, welches die Aufmerksamkeit der

Steinschleifer dadurch erregte, daß es nicht nur vom Smirgel nicht angegriffen wurde, sondern im Gegentheile die Schleifscheibe angriff. Der Glanz des Steinchens erregte die Vermuthung, daß es Diamant sey. Hr. Hauptkassier Mašek brachte dasselbe nach Prag zu Hrn. Professor Krejčí. Mein Kollege zeigte mir den Stein am 12. d. M. und bat mich, ihn chemisch zu untersuchen, da dieß doch die meiste Sicherheit gebe. Es war uns zwar beiden unwahrscheinlich, daß der Stein Diamant sey, wahrscheinlicher Korund oder Chrysoberyll; um ihn jedoch nicht ohne Noth zu beschädigen, beschloß ich, vorher die physikalischen Eigenschaften genau zu untersuchen. Nachdem eine vorläufige Bestimmung des specifischen Gewichtes ein ungünstiges Resultat ergeben hatte, nahm ich den Stein nach Hause, um seine Härte zu prüfen. Er ritzte Topas, Zirkon, Spinell und Chrysoberyll mit Leichtigkeit; hierauf nahm ich einen blauen sibirischen Korund (den härtesten Stein nächst Diamant), auch dieser wurde tief und kräftig geritzt. In größter Spannung ergriff ich nun einen braunen ostindischen Diamant und versuchte das Steinchen zu ritzen, aber nach längerem kräftigen Reiben blieb dasselbe *gänzlich unversehrt*. *Es war somit Diamant*. Sogleich eilte ich in mein Laboratorium und nahm nochmals mit möglichster Sorgfalt das specifische Gewicht; im Mittel aus zwei Versuchen fand ich 3,53, vollkommen dasjenige des Diamants. Auch die übrigen physikalischen Versuche ergaben die Eigenschaften des Diamants. Die chemische Untersuchung war überflüssig geworden.

Der erste böhmische Diamant, von mir als solcher erkannt, wiegt genau 57 Milligrammen oder $\frac{1}{4}$ Karat, ist licht weingelb, und hat annähernd Würfelform mit stark verstümmelten Ecken und Kanten, auch sehr unebenen, aber dennoch glatten und glänzenden Flächen. Der kleinste Durchmesser ist $2\frac{1}{2}$, der größte 4 Millimeter; auf der einen Seite besitzt er einen einspringenden Winkel, was beweist, daß er ein unvollkommen ausgebildeter Zwillingskrystall ist; auf einer zweiten Fläche trägt er mehrere tiefe scharfkantige glatte Eindrücke von anderen Krystallen, in deren Nähe er

sich gebildet hat; unter einem starken Mikroskope sieht man die Mehrzahl der Flächen von zahlreichen parallelen Streifen (Krystallkanten) bedeckt, gemengt hie und da mit dreieckigen Vertiefungen und spiegelglatten, außerordentlich glänzenden vorragenden Octaëderflächen (bis 0,2 Millimeter groß). Durch Reiben wird der Stein stark positiv elektrisch. Beim Erwärmen auf etwa 150° konnte ich im Dunkeln keine Phosphorescenz bemerken; aber diese kann beim Aufkitten behufs des Schleifversuches durch die Erhitzung zerstört worden seyn. Im polarisirten Lichte spielt er Farben, wie schon Hr. Prof. Krejčí bemerkt hatte, was sonst octaëdrisch krystallisirte Körper nicht thun; aber schon Sir David Brewster hat diese Anomalie beim Diamanten beobachtet, und auch ich fand, daß ein kleiner grüner Diamant aus Brasilien, den ich zum Vergleiche nahm, noch stärkere Farben zeigte, als unser böhmischer. Mikroskopische Höhlungen oder Einschlüsse konnte ich nicht bemerken. Was die Härte betrifft, so sind bekanntlich nicht alle Diamanten gleich hart; es giebt welche, die jedem Schilfe widerstehen (holländisch Divelsteene, d. i. Teufelsteine genannt). Der ostindische gilt für härter als der brasilianische, und wird daher vorwiegend zum Glasschneiden verwendet. Es ist nun interessant, daß der böhmische hierin dem ostindischen gleicht; die beiden hatten einander nichts an; während dagegen ein spitziger brasilianischer Splitter, womit ich unseren Stein anhaltend und stark rieb, gänzlich seine Spitze verlor, ohne daß der böhmische Stein unter dem Mikroskope eine Spur eines Ritzes zeigte.

Diamanten wurden bisher gefunden: 1) in Ostindien, und zwar in zwei getrennten Gegenden Vorderindiens, ferner auf den Molucken: Borneo, Celebes, Java — dort überall seit den ältesten Zeiten; 2) in Brasilien, seit 1728 bekannt; 3) am Ural 1829, während Humboldt's sibirischer Reise, zuerst in Krestowozdwižensk, östlich von Perm, also auf *europäischer* Seite, später (bis 1839) noch an drei anderen Orten, wovon 1 auf europäischer, 1 auf asiatischer Seite, 1 in dem ganz vom Gebirge umschlossenen Thale von

Miask, berühmt durch seinen Mineralreichthum; 4) bald nachher in Mexico (Sierra Madre); 5) in Nordamerika, 1847 bis 1850 in Carolina und Georgia, später in Californien; 6) in Australien (Colony Victoria) 1860; 7) endlich 1867 in Südafrika, nördlich von der Capcolonie. Hieran reiht sich als 8) und erste, eigentlich europäische Fundstätte Böhmen. Dieselbe ist wichtig für die Frage nach dem räthselhaften Ursprunge des Diamanten, welchen Brewster, Liebig und andere bedeutende Forscher in der organischen Natur zu suchen geneigt sind, weil Diamant bis jetzt nur in älteren sedimentären Schichten vorkommt und bei sehr starker Hitze verkohlt; in Dlaschkovitz haben wir ihn gesellt mit Mineralien, welche entschieden ursprünglich im plutonischen Basalt eingewachsen waren, finden auch nirgends in der Nähe jene Gesteine, welche den brasilischen, uralischen und indischen Diamant begleiten. Zum Schlusse noch eine Bemerkung. Bei dem skeptischen Zuge unserer Zeit muß man auf Zweifel am Dlaschkovitzer Funde gefaßt seyn; auch über die ersten uralischen Funde wurde ausgestreut, man habe absichtlich geschnittene brasilische Steine dem Sande beigemengt, und doch sind laut eines Berichtes des berühmten Montanisten Zerrenner, Inspector der Krondiamantwäschereien, 1829 bis 1847 daselbst 64 verschiedene rohe Diamanten gefunden worden. Ueberlassen wir also die Zweifler dem Zweifel und uns der Freude am Funde, welchem nun, bei einmal geweckter Aufmerksamkeit, gewiß früher oder später andere folgen werden, sicher nicht häufige, sonst wären sie schon früher geschehen ¹⁾).

1) Mit Bezug auf die Notiz des »Prager Abendblattes«; wonach der Trüblicher Stein nichts als Zirkon seyn soll, nur so viel: Zirkon ist in Trüblic fast so häufig wie Pyrop, aber Härte und specifisches Gewicht sind so verschieden von jenen des Diamantes, daß nur ein *Dilettant* sich durch Zirkon täuschen lassen kann.

Erste Entdeckung der Wärmewirkung der Mondstrahlen.

Frage, ob die Mondstrahlen eine Wärmewirkung aus- von der man glauben sollte, sie wäre durch die Ver- von Melloni i. J. 1846 zur Genüge bejaht worden ¹⁾, neuerer Zeit veranlaßt durch Versuche von Marié- r, der diese Wirkung anfangs in Zweifel stellte ²⁾, aber doch wiederum einräumte ³⁾, Gegenstand aber- r Verhandlungen und geschichtlicher Erörterungen ⁴⁾ en, welche letztere Hr. Zantedeschi dahin ergänzt dafs nicht Melloni, sondern Geminiano Monta- der erste Entdecker der Mondswärme sey. Derselbe sie mittelst gewöhnlicher Thermometer, Linsen und al dargethan und in seinem Werke: *L'astrologia con- i falso*, 4^o Venezia 1685, beschrieben, auch sey sie aolo Frisi in seinen *Opuscoli filosofici*, Milano 1781, igt worden.

ne fernere Bestätigung derselben liefern übrigens die e gründliche Untersuchung des Lord Rosse (*Philos.* i. 1869 Oct., p. 314) und die des Hrn. Baille (*Compt. T. LXIX* (1869) p. 960). Ersterer findet, dafs sich ondwärme zur Sonnenwärme wie 1:79000 verhält, letzterer kommt zu dem Resultat, dafs der Vollmond mmer zu Paris eben so viel Wärme ausstrahle als eine rze Fläche von 100° C. in 35 Meter Entfernung von hermosäule.

ese Ann. Bd. LXVIII, S. 920.

mpt. rend. T. LXIX, p. 705.

mpt. rend. T. LXIX, p. 922 et 1154.

olpicelli, *Ib.* p. 920.

zantedeschi, *Ib.* p. 1070.

DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXIX.

**I. Thermochemische Untersuchungen;
von Julius Thomsen.¹⁾**

IV. Ueber die Säuren des Bor, Silicium, Titan, Zinn und Platin und die entsprechenden Fluor- und Chlorverbindungen.

Die Säuren des Bor, Silicium, Titan und Zinn gehören zu denjenigen, für welche die Basicität noch sehr unsicher ist, und deren Aequivalent nur auf theoretischem Wege abgeleitet worden ist. Diese Säuren sind bis jetzt noch nicht auf thermischem Wege von andern Experimentatoren untersucht worden, und selbst ich habe vor 15 Jahren nur (diese Annalen Bd. 91, S. 88) die Borsäure und Kieselsäure einer vorläufigen Untersuchung unterworfen.

1. Die Borsäure.

Die Neutralisationsversuche mit der Borsäure sind wie die schon besprochenen Versuche ausgeführt und umfassen die Reaction von $\frac{1}{3}$ bis 6 Aequivalenten Borsäure (B O^3) auf ein Aequivalent Natron. Die Concentration der Lösungen war $\text{Na} + 300\text{H}$ und $\ddot{\text{B}} + 300\text{H}$; in den Versuchen No. 102 bis 103, wo Borsäure auf doppelt borsaures Natron wirkte, ist die Concentration $\text{Na } \ddot{\text{B}}^2 + 400\text{H}$ und $\ddot{\text{B}} + 200\text{H}$. In dem nachstehenden Detail der Versuche haben alle Zeichen dieselbe Bedeutung wie vorher.

1) Die drei ersten Abtheilungen dieser Arbeit finden sich in Bd. 138, S. 65, 205 und 497 dies. Annal.

(Na Aq, $\frac{1}{3}\ddot{\text{B}}$ Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro. Aeq.
96	$\ddot{\text{B}}$ 225gr	Na 675gr	$\left\{ \begin{array}{l} 18,2 \\ 18,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,140 \\ 18,218 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,630 \\ 18,355 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,455 \\ 19,260 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 863^c \\ 857 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{4} \end{array} \right.$	3440 ^c

(Na Aq, $\frac{2}{3}\ddot{\text{B}}$ Aq)

97	360	540	$\left\{ \begin{array}{l} 18,8 \\ 18,8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,350 \\ 18,350 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,368 \\ 18,210 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,870 \\ 19,765 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1359 \\ 1369 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	6820
----	-----	-----	---	---	---	---	---	---	------

(Na Aq, $\ddot{\text{B}}$ Aq)

98	450	450	$\left\{ \begin{array}{l} 18,2 \\ 17,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,900 \\ 16,830 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,425 \\ 17,250 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,491 \\ 18,865 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1672 \\ 1668 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{2} \end{array} \right.$	10005
----	-----	-----	---	---	---	---	---	---	-------

(Na Aq, $\frac{4}{3}\ddot{\text{B}}$ Aq)

99	Na 386	$\ddot{\text{B}}$ 514	$\left\{ \begin{array}{l} 17,8 \\ 17,8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,000 \\ 17,885 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,245 \\ 18,063 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,750 \\ 19,605 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1475 \\ 1470 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	10307
----	-----------	--------------------------	---	---	---	---	---	---	-------

(Na Aq, $\frac{5}{3}\ddot{\text{B}}$ Aq)

100	337,5	562,5	$\left\{ \begin{array}{l} 18,5 \\ 18,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,055 \\ 18,030 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,903 \\ 18,723 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20,052 \\ 19,933 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1335 \\ 1339 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	10696
-----	-------	-------	---	---	---	---	---	---	-------

(Na Aq, 2 $\ddot{\text{B}}$ Aq)

101	300	600	$\left\{ \begin{array}{l} 19,0 \\ 19,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,300 \\ 18,420 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,790 \\ 18,455 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,975 \\ 19,800 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1229 \\ 1238 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	11101
-----	-----	-----	---	---	---	---	---	---	-------

(Na $\ddot{\text{B}}^2$ Aq, 2 $\ddot{\text{B}}$ Aq)

102	Na $\ddot{\text{B}}^2$ 450	450	$\left\{ \begin{array}{l} 18,4 \\ 18,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,640 \\ 18,665 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,380 \\ 18,375 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,750 \\ 18,760 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 221 \\ 221 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	1768
-----	-------------------------------	-----	---	---	---	---	---	---	------

(Na $\ddot{\text{B}}^2$ Aq, 4 $\ddot{\text{B}}$ Aq)

103	300	600	18,5	18,580	18,355	18,655	206	$\frac{1}{12}$	2472
-----	-----	-----	------	--------	--------	--------	-----	----------------	------

Die Berechnung der Versuche geschieht nach der gewöhnlichen Formel

$$r = a(t_o - t_u) + (b + p)(t_o - t_u) + \frac{a^2}{450}q,$$

indem hier $p = 135^r$ und $q = 0$.

Die Resultate verglichen mit meinen älteren Bestimmungen sind die folgenden:

m	(Na Aq, m B Aq)	
	neue Versuche	ältere Versuche
$\frac{1}{3}$	3440 ^c	3632 ^c
$\frac{2}{3}$	6820	7272
1	10005	10024
$\frac{4}{3}$	10307	10472
$\frac{5}{3}$	10696	.
2	11101	11320
4	12869	.
6	13573	.

Die älteren Versuche, bei welchen ich bei weitem nicht die Genauigkeit erwarten konnte, welche ich jetzt erreiche, stimmen doch sehr gut mit den neuen Versuchen.

Wenn man aus der Wärmeentwicklung bei der Neutralisation das Aequivalent der Borsäure ableiten will, dann muß man es, entsprechend der gewöhnlichen Annahme, als B O^3 annehmen; denn bei der Neutralisation des Natrons mittelst Borsäure steigt die Wärmeentwicklung fast proportional der Säuremenge bis diese B O^3 gegen ein Aequivalent Natron beträgt. Von diesem Punkte an fällt plötzlich der Zuwachs der Wärmeentwicklung bei steigender Säuremenge auf 10 bis 11 Proc. der vorhergehenden, und es ist demnach für B O^3 ein Bruch in der Linie, welche graphisch die Wärmeentwicklung darstellt. Ein ähnliches Verhalten haben alle die schon besprochenen Säuren gezeigt; sobald der Neutralisationspunkt erreicht worden ist, entsteht eine plötzliche Aenderung in der Wärmetönung.

Die Wärmeentwicklung durch einen Ueberschuß von Borsäure steigt allmählich mit der Menge der Säure; bei 2 Aequ. Borsäure beträgt sie 11 Proc. und bei 6 Aequiva-

lenten 35 Proc. mehr als die Neutralisationswärme; die Wärmeentwicklung scheint sich einem Maximum zu nähern, das aber wohl bedeutend höher liegt als dasjenige für 6 Aequ. Säure.

Dafs die Borsäure eine schwache Säure ist, zeigt schon ihr ganzes chemisches Verhalten, und es wird auch auf thermischem Wege völlig bekräftigt. Ich habe die *Avidität* der Säure auf gewöhnlichem Wege bestimmt durch die Einwirkung der Säure auf schwefelsaures Natron und umgekehrt durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf borsaures Natron. Im ersten Falle zeigt sich, dafs die Borsäure fast gar nicht auf schwefelsaures Natron wirkt, im letzten Falle, dafs die Schwefelsäure die Borsäure fast vollständig aus ihrer Verbindung mit dem Natron verdrängt. Die Versuche sind die folgenden:

(Na \ddot{S} Aq, \ddot{B} Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
104 }	20,2	20,390	19,935	20,150	-8 ^c	{ 1/6	- 33 ^c
	20,2	20,160	19,940	20,045	-3		

(Na \ddot{B} Aq, \ddot{S} Aq)

105 }	20,2	21,055	20,882	21,925	883	{ 1/6	5268 ^c
	20,2	20,920	20,448	21,630	873		

Es ist in den Versuchen No. 104 $p = 13^{\text{er}}$ und $q = 0$; in den Versuchen No. 105 ist $p = 10^{\text{er}}$ und $q = 12^{\text{c}}$; in allen Versuchen ist $a = b = 450^{\text{er}}$.

Dafs die *Avidität der Borsäure sehr gering* ist, geht aus diesen Versuchen hervor; sie läßt sich aber nicht genau bestimmen. Nach dem früher Entwickelten sollte die Differenz der Resultate No. 104 und 105 gleich seyn der Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Borsäure; man findet nun

$$15689^{\text{c}} - 10005^{\text{c}} = 5684^{\text{c}}$$

$$5268^{\text{c}} - (- 33^{\text{c}}) = 5301^{\text{c}}.$$

Die letzte Differenz fällt demnach etwas niedriger aus als die

erste, etwa um $2\frac{1}{2}$ Proc. der Neutralisationswärme. Es ist dieses ein Verhalten, das ich bei mehreren schwachen Säuren beobachtet habe, und das darauf hinzudeuten scheint, daß die entgegengesetzten Zersetzungen nicht genau denselben Grad erreichen. Ich werde später darauf zurückkommen.

2. Die Kieselsäure.

Die Untersuchungen über das thermische Verhalten der Kieselsäure sind mit Schwierigkeiten verknüpft wegen der Leichtigkeit, mit welcher die gelöste Kieselsäure coagulirt, sobald sie sich in neutraler Lösung befindet. Die Neutralisationsversuche wurden theils mit gelöster, theils mit gelatinirter Kieselsäure angestellt; es zeigte sich, was mich anfangs überraschte, daß kein bemerkungswerther Unterschied in der Neutralisationswärme stattfindet, man mag gelöste oder gelatinirte Säure anwenden. Ebenso zeigte sich keine Wärmeentwicklung, wenn ich die Kieselsäure im Calorimeter selbst coaguliren liefs. Es scheint dieses alles darauf hinzudeuten, daß die latente Lösungswärme der Kieselsäure jedenfalls sehr gering ist, was wahrscheinlich auch der Fall ist mit allen sich gelatinös ausscheidenden Körpern.

Die Kieselsäurelösung wurde aus einer Lösung von reinem kieselsaurem Natron, dessen Zusammensetzung aufs genaueste bestimmt worden war, dargestellt, indem die zur Sättigung des Natrons nöthige Menge Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wurde. Die so gebildete Lösung, die für jedes Aequivalent Kieselsäure 133, 200 oder 400 Aequivalente Wasser enthielt, wurde im Calorimeter mit verschiedener Menge Natronlösung behandelt und die Wärmeentwicklung bestimmt. Gewöhnlich coagulirte die Kieselsäurelösung nach Verlauf von 20 bis 30 Minuten, und der zweite der für jede Reaction gemachte Versuch ist deshalb größtentheils mit coagulirter Kieselsäure angestellt; es stellte sich kein bemerkbarer Unterschied in der Wärmetönung für diese zwei Zustände der Kieselsäure heraus.

Das Detail der Versuche ist das folgende:

(Na Aq, $\frac{1}{2}$ Si Aq)

No.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>T</i>	<i>t_a</i>	<i>t_b</i>	<i>t_c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	pro Aeq.	
106	Na	Si	{	20,0	19,525	19,670	19,970	349 ^c	{ $\frac{1}{4}$	1364 ^c
	450	450		20,0	19,550	19,618	19,940	333		

(Na Aq, Si Aq)

107	450	450	{	20,2	19,450	20,082	20,505	679	{ $\frac{1}{4}$	2692
				20,2	19,465	20,065	20,490	667		

(Na Aq, $\frac{3}{2}$ Si Aq)

108	450	530	{	20,1	19,578	20,620	21,125	938	{ $\frac{1}{4}$	3772
				20,0	19,745	20,645	21,230	948		

(Na Aq, 2 Si Aq)

109	450	450	{	21,0	21,060	21,322	21,765	531	{ $\frac{1}{8}$	4232
				21,0	20,950	21,150	21,620	527		

(Na Aq, 3 Si Aq)

110	300	600	{	20,9	20,665	20,962	21,510	594	{ $\frac{1}{3}$	5332
				18,5	18,200	18,540	19,070	591		

(Na Aq, 4 Si Aq)

111 112	300	600	{	20,0	20,075	19,440	20,250	553	{ $\frac{1}{2}$	6534
				20,1	20,020	19,435	20,210	536		

(Na Aq, 6 Si A)

113 114	300	600	{	20,0	20,125	19,968	20,480	426	{ $\frac{1}{3}$	7956
				20,0	19,935	19,783	20,330	458		

Es ist in diesen Versuchen $p = 9,75^\circ$ und $q = 10^\circ$.

In den Versuchen No. 111 bis 114 wurde ein ganz eigenthümliches Phänomen beobachtet. Die Temperatur t , wurde wie gewöhnlich abgelesen, etwa 1 Minute nach stattgefundenener Mischung der Flüssigkeiten; kurz nachher trat in allen vier Versuchen ein ziemlich plötzliches Herunter-

gehen der Temperatur ein, und diese wurde dann wieder constant einige Hundertelgrade unter der Temperatur t_a . Ich kann mir dieses Phänomen nicht anders erklären als durch Eintreten einer Molecularänderung in der Kieselsäure durch den Einfluss des Natrons, ein Auftreten eines andern isomeren Zustandes. Dieses Verhalten wurde nicht in den 10 ersten Versuchen beobachtet, und die isomere Umänderung scheint demnach nur einzutreten, wenn das Aequivalentverhältniß der Kieselsäure zum Natron 4 oder darüber ist. Die beobachteten Temperaturen t_a sind unten angegeben, ebenso wie die daraus abgeleiteten Werthe.

No.	t_a	r	pro Aeq.
111	20,210	517°	} 6126°
112	20,175	504	
113	20,440	389	} 7390
114	20,300	431	

Es ist demnach bei der Reaction in den Versuchen No. 111 bis 112 eine Absorption von 408° und in den Versuchen No. 113 bis 14 eine Absorption von 566° eingetreten.

Die Unsicherheit, mit welcher die Resultate bezüglich der Neutralisation der Kieselsäure stets behaftet seyn werden, veranlaßten mich einige Monate später die Versuche mit einer aufs Neue dargestellten und analysirten Lösung zu wiederholen. Das Detail dieser Versuche war folgendes:

(Na Aq, $\frac{1}{2}$ Si Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
115)	Na	Si	{	18,4	18,655	18,535	18,955	838°	{ $\frac{1}{4}$ 1342°
116)	450	450		18,4	18,620	18,452	18,890	333	

Na Aq, Si Aq)

117	450	450	{	18,4	18,730	19,332	19,725	639	{ $\frac{1}{4}$ 2538
				18,4	18,490	19,220	19,540	630	

(Na Aq, $\frac{3}{2}$ Si Aq)

118	450	450	{	18,4	18,385	18,970	19,130	418	{ $\frac{1}{6}$ 3324
				18,4	18,362	18,985	19,120	413	

(Na Aq, 2 Si Aq)

No.	a	b	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
	Na	Si							
119	450	450	{ 18,5 ⁰ 18,5	{ 18,138 ⁰ 18,190	{ 18,938 ⁰ 18,825	{ 19,135 ⁰ 19,105	{ 549 ^c 551	{ $\frac{1}{8}$	4400 ^c

(Na Aq, 4 Si Aq)

120, 121	300	600	{ 18,6 18,6	{ 18,775 18,455	{ 19,420 19,335	{ 19,785 19,630	{ 532 540	{ $\frac{1}{12}$	6432
-------------	-----	-----	----------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------	------------------	------

Es ist in diesen Versuchen wie vorher $p = 9,7^{\text{sr}}$ und $q = 10^{\text{c}}$.

Auch in diesen Versuchen zeigten sich *isomere Umänderungen in der Kieselsäurelösung*. Erstens beobachtete ich in den Versuchen No. 120 bis 121 ganz wie bei den oben beschriebenen Versuchen eine ziemlich plötzliche Abnahme der Temperatur der Mischung, nachdem sie schon einige Zeit auf der Temperatur t_c gestanden hatte; es betrug die Absorption pro Aequivalent Natron 270^c. Zweitens beobachtete ich in den Versuchen No. 115 bis 116, daß die Temperatur der Mischung einige Zeit constant blieb, etwa 0^o,1 unter der Temperatur t_c , welche sie dann ziemlich plötzlich erreichte, wodurch eine Wärmeentwicklung von 368^c pro Aeq. Natron eintrat. Bei dem entsprechenden Versuche No. 106 habe ich dieses Phänomen übersehen und nur das Maximum abgelesen.

Das ganze Phänomen erhält durch diese Wirkungen in entgegengesetzter Richtung ein höheres Interesse; wenn die Kieselsäuremenge *klein* ist ($\frac{1}{2}$ Aequ.), tritt erst eine schwächere Wärmeentwicklung ein, welcher aber bald eine zweite *Wärmeentwicklung* folgt; umgekehrt, wenn die Kieselsäuremenge *groß* wird (4 bis 6 Aequ.), tritt eine Wärmeentwicklung ein, auf welche nach kurzer Zeit eine *Absorption* folgt. In den obigen Resultaten ist das Maximum angegeben: das Minimum berechnet sich aus folgenden Zahlen:

No.	l_0	r	pro Aeq.
115	18,860	253 ^c	} 974 ^c
116	18,780	234	
120	18,765	514	} 6162
121	19,600	513	

Die Resultate der beiden Versuchsreihen weichen etwas von einander ab; es ist wohl aber kaum zu vermeiden, daß solche Abweichungen eintreten, theils wegen der Schwierigkeit des Versuches selbst, theils wegen der eintretenden Isomeriephänomene. Die Resultate selbst und deren Mittel sind die folgenden.

α	(Na Aq, α Si Aq)		Mittel
$\frac{1}{2}$	1364 ^c	1342 ^c	1353 ^c
1	2692	2538	2615
$\frac{3}{2}$	3772	3324	3548
2	4232	4400	4316
3	5332	.	5332
4	6534	6432	6483
6	7956	.	7956

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die *Kieselsäure* ein von den übrigen besprochenen Säuren ganz abweichendes Verhalten zeigt; denn bei diesen zeigte sich eine Wärmeentwicklung, die der Säuremenge proportional wächst, bis diese ein Aequivalent gegen ein Aequivalent Natron beträgt; aber nach eingetretener Neutralisation hört dann die Wärmeentwicklung fast ganz auf, oder es tritt gar eine Wärmeabsorption ein.

Bei der *Kieselsäure* ist es ganz anders; freilich zeigt sich die Wärmeentwicklung ziemlich proportional der Säuremenge, bis diese ein Aequivalent (Si O^2) gegen ein Aequivalent Natron erreicht hat, aber sie fährt fort mit steigender Säuremenge und erreicht bei 6 Aequ. *Kieselsäure* eine Gröfse, die über 3mal so groß ist als bei 1 Aequ. Säure, und das Maximum scheint bei weitem noch nicht erreicht bei dieser Gröfse. Die graphische Darstellung des Phänomens zeigt

ne hyperbolische Curve, deren Asymptote sich noch end von dem erreichten Maximum 7956° entfernt.

Die Wärmeentwicklung bei 6 Aequ. Kieselsäure ist etwa die Hälfte derjenigen, welche wir als Neutralisationswärme der übrigen Säuren beobachtet haben, und die Neutralisationswärme der Kieselsäure bei 1 Aequ. Säure ist nur die Hälfte derjenigen der übrigen Säuren. Von allen übrigen besprochenen Säuren zeigt nur die Cyanwasserstoffsäure eine so geringe Neutralisationswärme wie die Kieselsäure, aber bei ihr ist das Maximum mit einem Aequivalent erreicht, bei dieser steigt die Wärmeentwicklung während sehr bedeutend.

Der Uebergang zwischen den übrigen Säuren und der Kieselsäure bildet gewissermaassen die Borsäure; bei dieser tritt man aber deutlich die eintretende Neutralisation bei dem Verhältniss von 1 Aequ. Säure gegen 1 Aequ. Natron, von diesem Punkte an, wo die Wärmeentwicklung nur etwa $\frac{1}{10}$ oder 4mal so viel als die entsprechende der Kieselsäure beträgt, steigt die Wärmeentwicklung nur etwa $\frac{1}{10}$ so wie vorher, und bei 6 Aequivalenten Borsäure ist sie etwas über $\frac{1}{2}$ gestiegen, während wir bei 6 Aequ. Kieselsäure eine 3mal so grosse Wärmeentwicklung als die Neutralisationswärme gefunden haben.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass die Kieselsäure einen bestimmten Neutralisationspunkt besitzt, was auch mit der gewöhnlichen chemischen Erfahrung übereinstimmt. Wir haben in diesen Versuchen nur mit Massenwirkungen zu thun, analog denjenigen, welche ich später bei den Versuchen über das Verhalten der Schwefelsäure zum Wasser besprochen werde. Es sind dieses die chemischen Wirkungen nach unbestimmten Proportionen, wie sie in der Berzelius'schen Theorie hervortreten. Die Wärmeentwicklung, welche den Process begleitet, ist eine hyperbolische Function, die ein bestimmtes Maximum erreichen kann für eine bestimmte Proportion. Derartige Functionen lassen sich mit einer guten Approximation durch eine rechtwinklige Hyperbel

ausdrücken, deren einer Zweig durch den Anfangspunkt des Coordinatensystems geht, und deren Formel demnach

$$y = \frac{x C}{x + n}$$

wird, worin n und C constante Größen sind. Ich habe schon in der Abhandlung I gezeigt, daß die Wärmeabsorption bei der Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaures Natron sich durch eine solche Formel hinlänglich befriedigend ausdrücken läßt, und ich werde jetzt zeigen, daß sie auch auf obige Zahlenwerthe angewendet werden kann, obgleich die Approximation hier nicht so groß werden kann wegen der bei diesen Versuchen unvermeidlichen Fehler.

Durch die Methode der kleinsten Quadrate findet man für die Function

$$y = (\text{Na Aq}, x \text{ Si Aq}),$$

x die Anzahl der Aequivalente Kieselsäure bezeichnet

$$C = 13410^{\circ}$$

$$n = 4,27$$

und es berechnen sich dann folgende Werthe.

x	Versuch	Formel	Abweichung
$\frac{1}{2}$	1353 ^c	1406 ^c	+ 53 ^c
1	2615	2545	— 70
$\frac{3}{2}$	3548	3487	— 61
2	4316	4279	— 37
3	5332	5535	+203
4	6483	6488	+ 5
6	7956	7838	—118

Für die Werthe $x = 3$ und 6 sind die numerischen Abweichungen die größten; es sind aber eben diese Werthe, welche nur durch die eine Versuchsreihe bestimmt worden sind und deshalb auch ungenauer seyn müssen als die übrigen, welche als Mittel aus zwei Versuchsreihen hervorgehen; die größte Abweichung beträgt aber dennoch nur 4 Procent. Der Werth $C = 13410^{\circ}$ zeigt, daß die Wärmeentwicklung noch weit über die schon beobachtete steigen kann, wenn x oder die Kieselsäuremenge wächst, denn es ist 13410^c die Wärme für $x = \infty$. Es hat einiges Interesse,

dafs der Werth 13410° mit der Neutralisationswärme der meisten Säuren zusammenfällt.

Die Avidität der Kieselsäure ist fast Null, denn es entsteht bei der Reaction von 1 Aequ. Kieselsäure auf 1 Aequ. Chlornatrium (Versuch No. 122) eine Wärmeabsorption von nur 40° , während bei vollständiger Zersetzung des Chlornatriums eine Absorption von etwa 11000° eintreten würde; die Avidität der Kieselsäure ist demnach, ebenso wie die der Borsäure, höchstens ein Paar Tausendstel derjenigen der Chlorwasserstoffsäure.

Die Kieselsäure ist bekanntlich bedeutend leichter löslich in einer Flüssigkeit, welche freie Chlorwasserstoffsäure enthält als in Wasser. Neutralisirt man mittelst Chlorwasserstoffsäure genau eine Lösung des kieselsauren Natrons, so coagulirt die Lösung selbst bei sehr starker Verdünnung oft schon nach einigen Minuten; ist dagegen ein Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure vorhanden, so bleibt Kieselsäure Tage lang in der Lösung. Es war demnach nothwendig zu untersuchen, ob eine thermische Reaction zwischen der Kieselsäure und der Chlorwasserstoffsäure stattfindet. Es wurde deshalb eine neutrale Lösung von Kieselsäure mit Chlorwasserstoffsäure vermischt und die eintretende Wärmeveränderung bestimmt. Ich gebe hier das Detail dieses Versuches und desjenigen zur Bestimmung der Avidität der Kieselsäure.

(Na Cl Aq, Si Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
122	$21,6^{\circ}$	$21,965^{\circ}$	$20,625^{\circ}$	$21,265^{\circ}$	-11°	}	-40°
	21,6	21,890	22,100	21,975	-9		

(H Cl Aq, Si Aq)

123	21,8	21,650	22,058	21,890	+40	}	$\frac{1}{4}$	+162
	21,8	21,712	21,850	21,815	+41			

Es ist $a = b = 450^{\circ}$; $p = 9,7^{\circ}$ und $q = 10^{\circ}$.

Der Versuch No. 123 zeigt, dafs bei der Reaction von Chlorwasserstoffsäure auf Kieselsäure nach gleichen Aequi-

valenten eine schwache Wärmeentwicklung, 162° pro Aequ., stattfindet.

Das *Siliciumchlorid* zersetzt sich bekanntlich unter bedeutender Wärmeentwicklung durch Wasser; ich habe durch den folgenden Versuch den Werth

$$(\text{Si Cl}^2, \text{Aq}) = 34620^\circ$$

gefunden. Es wurde eine durch *A* bezeichnete Menge Chlorsilicium in 900^{gr} Wasser gelöst. Die Berechnung des Versuches geschieht nach der Formel

$$9027 (t. - t_n) \cdot \frac{85,1}{A},$$

worin 85,1 das Aequivalent des Siliciumchlorids ist. Das Detail ist folgendes

$$(\text{Si Cl}^2, \text{Aq})$$

No.	<i>A</i>	<i>T</i>	<i>t_n</i>	<i>t_b</i>	<i>t_c</i>	<i>r</i>	pro Aeq.
124	^{gr} 2,820	^o 16,6	^o 16,8	ⁿ 16,645	^o 17,907	1148	34643 ^c
	3,685	16,8	16,8	16,580	18,228	1899	34617

3. Die Zinnsäure.

Der Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildet das destillierte Zinnchlorid, welches zur Zersetzung mit Wasser eine klare Lösung von Zinnsäure in Chlorwasserstoffsäure bildet. Wird eine solche Lösung mit 1,2 und 4 Aequivalenten Natron versetzt, so läßt sich aus der entstehenden Wärmeentwicklung das Verhalten der Zinnsäure zur Chlorwasserstoffsäure einerseits und zum Natron anderseits berechnen. In den unten angegebenen Versuchen No. 125 bis 127 habe ich gefunden

α	(Sn Cl ² Aq, α Na Aq)
1	12976 ^c
2	25639
4	30720

In dem ersten dieser Versuche, wo 1 Aequ. Natron auf Zinnchloridlösung reagirt, entsteht kein Niederschlag von

Zinnsäure; die Flüssigkeit wird aber schwach opalisirend und giebt nach Verlaufe eines Tages einen der Kieselsäure ganz ähnlichen gallertartigen Niederschlag; die Flüssigkeit reagirt noch *stark sauer*. In diesem Falle ist die Wärmeentwicklung 12976° oder 746° geringer als diejenige, welche eintreten würde, wenn die Flüssigkeit nur freie Chlorwasserstoffsäure enthalten hätte, denn für diese Säure ist die Neutralisationswärme 13740° .

In dem zweiten Versuche, wo 2 Aequ. Natron auf Zinnchloridlösung reagiren, wird die Zinnsäure vollständig niedergeschlagen und die Flüssigkeit wird *neutral*; in diesem Falle ist die Wärmeentwicklung 25936° oder doppelt so groß als im vorhergehenden Falle; wäre die Chlorwasserstoffsäure nicht an Zinnsäure gebunden gewesen, müßte die Wärmeentwicklung $2 \times 13740^{\circ}$ gewesen seyn; die Differenz macht 1556° , und diese Größe ist eben der Werth der Reaction von Zinnsäure auf Chlorwasserstoffsäure oder



In dem dritten Versuche, wo 4 Aequ. Natron auf die Zinnchloridlösung reagiren, entsteht eine völlig klare Lösung von *stark alkalischer* Reaction, und die Wärmeentwicklung ist 30720° oder 4784° größer als im zweiten Versuche. Diese Vermehrung der Wärmeentwicklung hat ihren Ursprung in der Reaction der Zinnsäure auf die zwei Aequivalente Natron, welche nicht durch Chlorwasserstoffsäure gebunden werden, und es ist demnach



Aus dem letzten Resultate ergibt sich, daß die Zinnsäure nur eine geringe Affinität zum Natron hat; sie ist aber doch größer als diejenige der Kieselsäure, denn für diese Säure haben wir oben gefunden



Daß die Zinnsäure ein ähnliches Verhalten gegen Natron wie die Kieselsäure zeigt, ist kaum zu bezweifeln; es ist aber nicht leicht es thermisch nachzuweisen, und ich habe es daher nicht versucht.

Aus den beiden ersten Versuchen geht hervor, daß die Lösung des Zinnchlorids in Wasser als eine Lösung von Zinnsäurehydrat in Chlorwasserstoffsäure zu betrachten ist; denn die Flüssigkeit verhält sich gegen Natron fast wie freie Chlorwasserstoffsäure, nur ist die bei der Neutralisation entstehende Wärmeentwicklung um etwa 6 Proc. geringer, was von der Affinität der Zinnsäure zur Chlorwasserstoffsäure herrührt, welche wie oben angegeben 1556° beträgt.

Das Verhalten der Zinnsäurelösung gegen schwefelsaures Natron erklärt sich vollständig aus der Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron. Ich habe in der Abhandlung I gezeigt, daß dieses Salz in wässriger Lösung durch Chlorwasserstoffsäure theilweise zersetzt wird. Dieses ist nun eben der Fall, wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Natron zu einer Lösung von Zinnchlorid in Wasser gesetzt wird; durch die Reaction des genannten Salzes auf die Chlorwasserstoffsäure der Lösung bilden sich Chlornatrium und freie Schwefelsäure, und die ihrem Lösungsmittel beraubte Zinnsäure schlägt sich nieder. Die Fällung der Zinnsäure durch schwefelsaures Natron ist deshalb von einer Wärmeabsorption begleitet, welche hauptsächlich von der Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Chlorwasserstoffsäure herrührt. Aus den unten angegebenen Versuchen No. 128 bis 129 geht hervor, daß



Die ganze Wassermenge beträgt im ersten Versuche 800 Aequivalente und im zweiten 1200 Aequivalente; im ersten Versuch, wo nur 1 Aequ. schwefelsaures Natron reagirt, findet die Fällung der Zinnsäure nur langsam statt, im zweiten Versuche, wo 2 Aequ. schwefelsaures Natron wirken, dagegen schnell. Bekanntlich kann man sich auch der Schwefelsäure und des salpetersauren Ammoniaks zur Fällung der Zinnsäure bedienen, aber die Fällung tritt oft erst nach Verlauf von 24 Stunden oder längerer Zeit ein, wenn

die Zinnsäure modificirt worden ist. Bei der begränzten Zeit, in welcher die calorimetrischen Versuche angestellt werden müssen, ist deshalb in diesen Fällen kaum ein Phänomen zu beobachten. Die unten mitgetheilten Versuche No. 130 bis 131 geben:



die Reaction ist demnach ganz verschwindend klein.

Auf die Lösung des Zinnchlorids in Wasser zeigt ferner Chlorwasserstoffsäure keine thermische Wirkung; auch die Lösung von *Chlorkalium* bringt keine bemerkenswerthe thermische Wirkung hervor. Der unten angeführte Versuch No. 132 giebt



Die Reaction bietet ein größeres Interesse dar, weil bei derselben das Zinnchlorid mit dem Chlorkalium ein bestimmtes Doppelsalz bildet. Ich untersuchte deshalb die Bildung des Doppelsalzes, $\text{Sn Cl}^2 + \text{K Cl}$, etwas näher. Es war für die Untersuchung nothwendig den calorischen Werth dieser Reactionen zu bestimmen:

die Zersetzung des Zinnchlorids durch Wasser,
die Lösung des Chlorkaliums in Wasser,
die Lösung des Doppelsalzes in Wasser, und
die Reaction der beiden Chloride auf einander.

Da die Reaction des Zinnchlorids auf Wasser von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet ist, zeigt die unbefangene Beobachtung: ich habe sie unten, Versuch No. 135 bis 136, bestimmt und gefunden



Es ist zwar eine bedeutende Wärmeentwicklung; sie ist aber weit geringer als bei den anderen Chloriden dieser Art.

Das *Chlorkalium* löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption, und dasselbe ist der Fall mit dem *Zinnkalium-Doppelsalz*: ich habe in den Versuchen No. 133 bis 134 denselben

$$(\text{K Cl, Aq}) = - 4440^\circ$$

$$(\text{Sn Cl}^2 \text{ K Cl, Aq}) = - 1688.$$

Chlorkalium verbindet sich nicht direct mit Zinnchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auf trockenem Wege, und ich konnte deshalb nur die Reaction auf nassem Wege untersuchen; wie ich schon angegeben habe, ist diese Reaction

$$(\text{Sn Cl}^2 \text{ Aq, K Cl Aq}) = - 126^\circ.$$

Während die Reaction der Lösungen nur von einer höchst geringen Wärmeabsorption begleitet ist, muß die Vereinigung der Bestandtheile, wenn sie ohne Mitwirkung des Wassers geschieht, von einer starken Wärmeentwicklung begleitet seyn, wie aus folgender Gleichung hervorgeht.

$$(\text{Sn Cl}^2, \text{K Cl}) + (\text{Sn Cl}^2, \text{K Cl, Aq})$$

$$= (\text{Sn Cl}^2, \text{Aq}) + (\text{K Cl, Aq}) + (\text{Sn Cl}^2 \text{ Aq, K Cl Aq}).$$

Die linke Seite der Gleichung drückt die Wärmetönung bei der Reaction des Zinnchlorids und Chlorkaliums und die darauf folgende Auflösung der Verbindung in Wasser aus, die rechte Seite der Gleichung dagegen die Summe der Wärmetönungen, welche eintreten, wenn erst Zinnchlorid und Chlorkalium in Wasser gelöst und die Lösungen dann mit einander vermischt werden. In beiden Fällen sind die Componenten und das Endresultat dieselben, und es findet deshalb die Gleichheit der Wärmetönung statt. Durch Benutzung der oben gegebenen Werthe erhält man

$$(\text{Sn Cl}^2, \text{K Cl}) - 1688^\circ = 14960^\circ - 4440^\circ - 126^\circ$$

$$(\text{Sn Cl}^2, \text{K Cl}) = 12082^\circ.$$

Während die wässrigen Lösungen von Zinnchlorid und Chlorkalium sich ohne bemerkenswerthe Wärmetönung mischen, ist dagegen die *Bildung des Salzes auf trockenem Wege von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet*; es zeigt dieses, daß das Zinnchlorid-Chlorkalium sich durch Auflösen in Wasser zersetzt, und daß die Lösung aus Zinnsäurehydrat, Chlorwasserstoffsäure und Chlorkalium besteht. In der That zeigt auch die Lösung dieselbe Unbeständigkeit wie diejenige des Zinnchlorids in Wasser.

Ich werde jetzt die experimentellen Grundlagen dieser Untersuchungen mittheilen. Die Buchstaben haben alle dieselbe Bedeutung wie vorher.

(Sn Cl² Aq, α Na Aq)

No.	α	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
125	1	16,7	16,155	17,625	18,670	1622 ^c	$\frac{1}{8}$	12976 ^c
126	2	16,7	16,215	16,650	18,205	1621	$\frac{1}{16}$	25936
127	4	16,6	16,270	16,302	17,330	960	$\frac{1}{32}$	30720

(Sn Cl² Aq, α Na S Aq)

128	1	{	16,7	17,040	17,125	16,800	—247	{	$\frac{1}{8}$	—1976
			16,8	17,140	17,052	16,813	—247			
129	2		16,7	17,245	16,540	16,685	—193		$\frac{1}{16}$	—3088

(Sn Cl² Aq, α S Aq)

130	2		16,7	17,323	16,945	17,118	1		$\frac{1}{8}$	8
-----	---	--	------	--------	--------	--------	---	--	---------------	---

(Sn Cl² Aq, α Am N Aq)

131	2		14,8	14,512	14,920	14,682	—23		$\frac{1}{8}$	—184
-----	---	--	------	--------	--------	--------	-----	--	---------------	------

(Sn Cl² Aq, α K Cl Aq)

132	1		16,7	16,790	17,600	17,165	—21		$\frac{1}{8}$	—126
-----	---	--	------	--------	--------	--------	-----	--	---------------	------

In allen Versuchen ist $a = b = 450^{\text{gr}}$, $p = 9,7^{\text{gr}}$ und $q = 10^{\text{c}}$. Das Aequivalent des Zinns ist 59,0, demnach $\text{Sn Cl}^2 = 129,92^{\text{gr}}$.

In den nächsten Versuchen ist die Reaction des Wassers auf Chlorkalium, Zinnchlorid und Zinnchlorid-Chlorkalium bestimmt; es wurde eine abgewogene Menge der Substanzen (in der Tabelle durch A, und ihre Temperatur durch t, bezeichnet) in 900^{gr} Wasser gelöst und die Wärmetönung gemessen; die Versuche sind:

(K Cl, Aq) ¹⁾

No.	A	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
133	18,65 ^{gr}	$\left\{ \begin{array}{l} 17,2^0 \\ 17,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,1^0 \\ 17,1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,160^0 \\ 17,160 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15,940 \\ 15,940 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1110 \\ -1110 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{4} \end{array} \right.$	-4440 ^c

(Sn Cl² . K Cl, Aq)

134	25,28	$\left\{ \begin{array}{l} 15,2 \\ 15,2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 16,0 \\ 16,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15,855 \\ 15,763 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15,625 \\ 15,528 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -209 \\ -213 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \frac{1}{4} \end{array} \right.$	-1688
-----	-------	---	---	---	---	---	---	-------

(Sn Cl², Aq)

135	46,48	16,0	16,2	15,385	21,273	5355		14977
136	47,87	16,0	16,3	15,520	21,569	5502		14942

In den beiden letzten Versuchen geschieht die Berechnung von t_c auf bekannte Weise aus den Beobachtungen

No.	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	t ₅	t ₆
135	21,255 ⁰	21,230 ⁰	21,210 ⁰	21,190 ⁰	21,165 ⁰	21,145 ⁰
136	21,555	21,535	21,515	21,495	21,475	21,460

Die Berechnung der Versuche geschieht dann nach der Formel

$$r = 906,7 (t_c - t_b).$$

Bezeichnet C das Aequivalent der Substanz, so ist $s = \frac{A}{C}$ und das Resultat für das Aequivalent $= \frac{r}{s}$.

4. Die Titansäure.

Die Titansäure eignet sich nicht gut für calorimetrische Untersuchungen, weil sie sich nicht in verdünnter Natronlauge löst. Ich habe mich darauf beschränkt, die Reaction des Titanchlorids auf Wasser und diejenige der wässrigen Lösung auf Natron zu untersuchen.

Die Reaction des Titanchlorids auf Wasser ist äußerst heftig, und es sind besondere Vorkehrungen zu treffen, wenn

1) Der von Favre und Silbermann für diese Reaction bestimmte Werth ist etwa 12 Proc. zu niedrig: sie finden die latente Lösungswärme für 18^r Chlorkalium gleich 51^c,9 oder für das Aequivalent gleich 3872^c (*Ann. de chim. et de phys.* III, V. 37, p. 414).

die Resultate mit Genauigkeit erhalten wer-
Wegen der fast explosionsartigen Einwirkung
auch nicht grössere Quantitäten auf einmal zers-
dem unter angegebenen Versuchen No. 137 bis
Wärmeentwicklung

$$(\text{Ti Cl}^3, \text{Aq}) = 28933^\circ,$$

oder sehr nahe doppelt so groß wie diejenig-
chlorids. Die Lösung wird nicht ganz wasserhell, weil eine
geringe Menge der gebildeten Säure sich ausscheidet.

Die so erhaltene Lösung der Titansäure in Chlorwasser-
stoffsäure wurde mit einer zur Sättigung der gebildeten
Chlorwasserstoffsäure nöthigen Menge Natron (2 Aequiva-
lenten) versetzt und die Wärmeentwicklung gemessen. Sie
betrug nach den Versuchen No. 139

$$(\text{Ti Cl}^2 \text{Aq}, 2 \text{Na Aq}) = 23832^\circ.$$

Bei der Reaction wird die Titansäure ausgeschieden und
Chlornatrium gebildet. Der Bildung zweier Aequivalente
Chlornatrium entspricht eine Wärmeentwicklung von 27480°,
und demnach sollten die fehlenden 3648° der Reaction der
Titansäure auf Chlorwasserstoffsäure entsprechen, oder

$$(\text{Ti O}^2 \text{Aq}, 2 \text{H Cl Aq}) = 3648^\circ.$$

Wird anstatt 2 Aequ. Natron die doppelte Menge ver-
wendet, so ist die Wärmeentwicklung wohl etwas größer
als oben angegeben, aber die Titansäure löst sich selbst nach
längerer Zeit nicht vollständig auf, und es kann deshalb
die Neutralisationswärme der Titansäure nicht auf diesem
Wege bestimmt werden.

Die hieher gehörenden Versuche sind:

$$(\text{Ti Cl}^3, \text{Aq})$$

No.	A	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Aeq.
137	4,795	15,7	15,5	15,430	17,020	1446°		28950°
138	6,020	15,7	15,5	15,465	17,460	1814		28916

$$(\text{Ti Cl}^2 \text{Aq}, 2 \text{Na Aq})$$

139	{	17,7	16,580	18,040	19,185	1846	{	1/4	23832
		17,7	17,050	17,820	19,200	1491			

In den Versuchen No. 137 bis 138 ist A das Gewicht des verwendeten Titanchlorids; die Wassermenge betrug 900^{gr} und die Berechnung geschieht nach der Formel

$$r = 909,7 (t_b - t_c).$$

In den Versuchen No. 139 ist $a = 300^{\text{gr}}$, $b = 600^{\text{gr}}$, $p = 9,7^{\text{gr}}$ und $q = 10^{\text{c}}$, und die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel. Das Aequivalent des Titans ist $\text{Ti} = 25$.

5 Die Platinsäure.

Die grofse Analogie, welche das Platinchlorid und das Zinnchlorid besonders in den verschiedenen Doppelsalzen zeigen, könnte erwarten lassen, dafs auch die entsprechenden Oxyde ähnliche Eigenschaften zeigen würden. Ganz gegen meine Erwartung zeigten sich hier sehr abweichende Phänomene.

Bekanntlich existirt kein neutrales Platinchlorid; die krystallisirte Verbindung ist entweder $\text{Pt Cl}^2 + \text{N O}^2 \text{Cl}$ oder $\text{Pt Cl}^2 + \text{H Cl}$ je nachdem Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure beim Eindampfen der Lösung im Ueberschufs zugegen ist; versucht man durch Erhitzen diese Verbindungen zu zersetzen, so wird das Platinchlorid gleichzeitig zu Chlorür reducirt. Schon durch dieses Verhalten trennt sich das Platin vom Zinn.

Die für diese Untersuchung bereitete Platinlösung wurde durch Auflösen von Platin in Salpetersäure und wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Das krystallisirte Salz wurde in Wasser gelöst und der Analyse unterworfen; es enthielt Platin und Chlor in dem Verhältnisse von $1 : 2,985$ Aequivalenten und eine sehr geringe Menge Platinchlorür. Durch Chlorwasserstoffsäure und Wasser wurde sie demnach genau auf die Zusammensetzung $\text{Pt Cl}^2 \cdot \text{H Cl} + 600 \text{ H}$ gebracht, und von dieser Lösung wurde zu jedem Versuche $\frac{1}{12}$ Aequivalent verwendet; das Aequivalent des Platin ist zu $98,7$ angenommen; es wurden demnach für jeden Versuch $8,225^{\text{gr}}$ Platin verwendet.

Die Lösung des chlorwasserstoffsäuren Platinchlorids wurde nun im Calorimeter mit Natronlösung vermischet und zwar so, daß in den drei Versuchen 1, 2 und 3 Aequ. Natron gegen 1 Aequivalent des Platinsalzes verwendet wurde. Die Versuche gaben folgende ganz unerwartete Resultate:

α	(Pt Cl ² . H Cl Aq, α Na Aq)
1	13608°
2	13620
3	13668

oder in Worten: *die Wärmeentwicklung bei der Reaction des Natron auf chlorwasserstoffsäures Platinchlorid ist dieselbe, man mag 1, 2 oder 3 Aequivalente Natron anwenden.*

Die Wärmeentwicklung, welche der Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure durch Natron entspricht, ist 13740°, nur um 1 Proc. von den obigen Zahlen verschieden. *Die Chlorwasserstoffsäure des Platinsalzes verhält sich vollkommen wie freie Säure.*

Die saure Reaction des Platinsalzes wird durch das erste Aequivalent Natron vollständig aufgehoben und die gebildete Verbindung Pt Cl² . Na Cl reagirt neutral; durch dieses Verhalten trennt das Platin sich auch vom Zinn, dessen entsprechendes Salz stark sauer reagirt.

Durch das zweite und dritte Aequivalent Natron tritt keine fernere Zersetzung ein. Es zeigt sich dieses ganz deutlich dadurch, daß die Wärmeentwicklung nicht wächst; das über 1 Aequivalent hinaus hinzugesetzte Natron ist ohne irgend eine Wirkung auf das Platinchlorid. Hiermit stimmt auch ganz überein, daß die Platinlösung alkalisch wird, sobald mehr als 1 Aequivalent Natron zugegen ist; denn nur dieses wird von der Chlorwasserstoffsäure gebunden, der Rest dagegen ist ungebunden neben dem Platinchloridchlor-natrium in der Lösung. Auch durch dieses Verhalten ist das Platinchlorid bestimmt verschieden vom Zinnchlorid, dessen Lösung sauer reagirt bis die letzte Spur des Chlors in Chlornatrium umgewandelt ist.

Das Platinchlorid wird demnach in wässriger Lösung nicht von der Natronlösung zersetzt, wenigstens nicht in verdünnten Lösungen und bei niederer Temperatur, und es erklärt sich hiedurch die Schwierigkeit, Platinoxid auf nassem Wege darzustellen. Die Hartnäckigkeit, mit welcher das Platinchlorid der Einwirkung des Natronhydrats widersteht, erinnert an die gleichfalls schwierige Zersetzung des Kohlenstoffchlorids durch Natronhydrat, selbst in alkoholischer Lösung; und gleich wie das Chlor sich im Kohlenstoffchlorid nicht durch die gewöhnlichen Reagentien (z. B. Silbersalz) nachweisen läßt, ist es auch der Fall mit dem Chlor im Platinchlorid. Wir werden unten sehen, daß auch im Verhalten gegen Fluorwasserstoffsäure ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Platin einerseits und dem Zinn, Silicium und Titan anderseits existirt, wodurch das Platin sich gleichfalls dem Kohlenstoff nähert.

Das Detail der genannten Versuche ist folgendes:

(Pt Cl . H Cl Aq, α Na Aq)

No.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
141	1	18,6	18,100	18,350	19,462	1134 ^c	$\frac{1}{12}$	13608 ^c
142	2	18,6	18,228	18,415	19,560	1135	$\frac{1}{17}$	13620
143	3	18,6	18,290	18,465	19,620	1189	$\frac{1}{17}$	13668

Es ist $a = b = 450$, $p = 9,7$ und $q = 10^c$. Das Aequivalent des Platins ist zu 98,7^{5r} angenommen.

6. Die Fluorverbindungen des Bor, Silicium, Titan, Zinn und Platin.

Während die Chlorwasserstoffsäure keine bemerkenswerthe Reaction auf die Säuren der genannten Körper zeigt, ist im Gegentheil die Reaction der Fluorwasserstoffsäure eine sehr kräftige und von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet, die bezüglich der Grösse an die Wärme bei Neutralisation des Natrons durch Säuren erinnert.

Wird ein Aequivalent Borsäure in wässriger Lösung mit 3, 4 und 6 Aequ. Flußsäure gemischt, so ist die Wärmeent-

wicklung nach den unten angegebenen Versuchen No. 144 bis 146

α	(\ddot{B} Aq, α H Fl Aq)
3	12816 ^c
4	14700
6	14568

Es tritt demnach das Maximum ein, wenn die Flüssigkeit die Zusammensetzung $B Fl^3 \cdot H Fl$ erhält, oder wenn die ganze Menge der Borsäure in Fluoborwasserstoffsäure von der gewöhnlich angenommenen Zusammensetzung umgewandelt ist. Ein Ueberschuss an Fluorwasserstoffsäure bringt keine fernere Wärmeentwicklung hervor.

Für die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die anderen Säuren habe ich folgende Werthe gefunden (Versuch No. 147 bis 151)

R	(R Aq, $3 H Fl$ Aq)
\ddot{Si}	16364 ^c
\ddot{Sn}	10490
\ddot{Ti}	15450

Die Zahlen für die Borsäure und die Kieselsäure können als zuverlässig betrachtet werden; diejenigen der Zinnsäure und Titansäure bedürfen vielleicht einer Correction; denn während jene durch Reaction von Fluorwasserstoffsäure auf die freien Säuren bestimmt worden sind, habe ich die beiden letzten aus der Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die chlorwasserstoffsäuren Lösungen der Säuren bestimmt.

Unter der Annahme, dass die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure die Bildung der Fluorzinnfluorwasserstoffsäure nicht hemme, was nicht unwahrscheinlich ist, da der Versuch gezeigt hat, dass die Chlorwasserstoffsäure ohne Einwirkung auf die Fluorkieselsäure ist, wird die Reaction der Fluorwasserstoffsäure auf die Zinnsäure durch die Summen der Reactionen jener Säure auf Zinnchloridlösung und der

Chlorwasserstoffsäure auf Zinnsäure bestimmt. Nun haben wir

$$\text{No. 150 } (\text{Sn Cl}^2 \text{ Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 8934^\circ$$

$$\text{No. 126 } (\text{Sn Aq, } 2 \text{ H Cl Aq}) = 1556$$

$$(\text{Sn Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 10490^\circ.$$

Ich habe diese Zahl dadurch controlirt, dafs ich Fluorsäure direct auf Zinnsäure habe einwirken lassen, wodurch ich 9664° gefunden habe; aber diese Zahl kann nur als ein Minimum betrachtet werden; denn die einmal ausgeschiedene Zinnsäure tritt leicht in eine andere Modification über. Es zeigt sich nämlich, dafs die Wärmeentwicklung noch kleiner wird, wenn die Reaction der Fluorsäure erst einige Zeit nach der Fällung der Zinnsäure stattfindet, und die Zinnsäure stärker modificirt worden ist.

Für das Titan wird in ähnlicher Weise gefunden

$$\text{No. 151 } (\text{Ti Cl}^2 \text{ Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 11802^\circ$$

$$\text{No. 139 } (\text{Ti O}^2 \text{ Aq, } 2 \text{ H Cl Aq}) = 3648$$

$$(\text{Ti O}^2 \text{ Aq, } 3 \text{ H Fl Aq}) = 15450^\circ.$$

Das Platinchlorid zeigt aber ein ganz abweichendes Verhalten, denn es wird von der Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung durchaus nicht afficirt; das Platin trennt sich demnach auch in dieser Beziehung vom Bor, Silicium, Titan und Zinn und nähert sich dem Kohlenstoff.

Von den hiehergehörigen Säuren habe ich die *Flus-kieselsäure* näher untersucht. Eine wässrige Lösung der Säure wurde zu diesem Zwecke mit Natron in verschiedenen Äquivalentverhältnissen zusammengebracht; es wurden gegen 1 Äquivalent Natron 2, 1, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{6}$ Äquivalente Flus-kieselsäure angewendet. Die Resultate sind (Versuch No. 152 bis 156)

α	(Na Aq, α Si Fl ³ H Aq)
2	13256°
1	13312
$\frac{2}{3}$	11688
$\frac{1}{3}$	10240
$\frac{1}{6}$	5968

Die verwendeten Lösungen waren so verdünnt, daß die Menge 800 Aequ. Wasser gegen jedes Aequivalent Natron kommt; dafs ungeachtet bildet sich in den drei ersten Fällen doch ein Niederschlag von flusksieselsaurem Natron; die Wärme des sich ausscheidenden Salzes ist aber ohne Einfluß auf die oben gegebenen Zahlen; denn das Auskryallisiren des Salzes beginnt erst ein paar Minuten nach der Mischung, so daß die Temperatur der Flüssigkeit beendeter Reaction abgelesen werden kann, ehe das Salz ausgescheidet. Nachdem die Temperatur etwa eine Minute constant geblieben ist, beginnt das Steigen derselben durch die latente Wärme des sich ausscheidenden Salzes.

Die angegebenen Zahlen entsprechen nun ganz dem eigentlichen Verhalten der Flusksieselsäure gegen das Natron. Eigentlich neutralisirt die Flusksieselsäure ein Aequivalent Natron; es ist demnach die Neutralisationswärme

$$(\text{Na Aq, Si Fl}^3 \text{ H Aq}) = 13312^\circ,$$

kommt derjenigen der übrigen Wasserstoffsäuren (für Salzsäure 13740°) sehr nahe.

Ein Ueberschuß der Säure bringt keine erhöhte Wärmeerzeugung hervor; im Gegentheil zeigt sich eine kleine Depression, ganz analog dem, was ich bei den meisten übrigen Säuren beobachtet habe, denn es ist

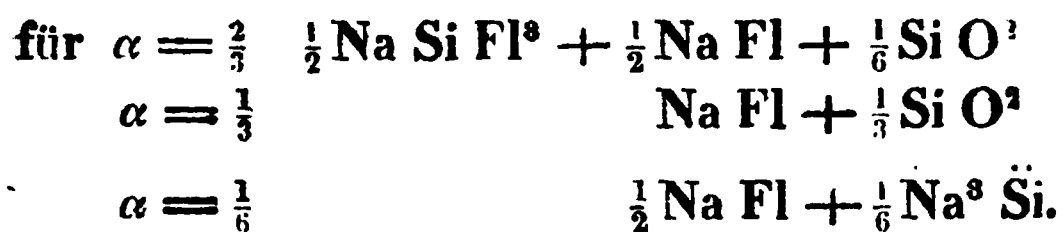
$$(\text{Na Aq, 2 Si Fl}^3 \text{ H Aq}) = 13256^\circ.$$

Wenn aber die Menge der Säure geringer ist als 1 Aeq., so wird die Reaction complicirter. Es bildet sich erst ein der Menge entsprechendes Quantum fluorkieselsaures Na-

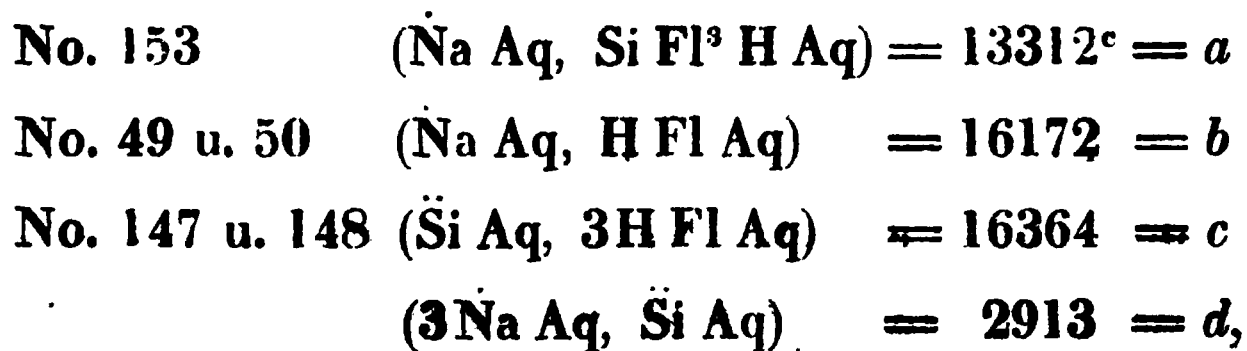
tron; dann aber beginnt die Reaction des überschüssigen Natrons auf das gebildete Salz, und es entstehen Fluornatrium und, je nach der Menge des Natron, entweder Kieselsäure oder kieselsaures Natron. Beobachtet man den Proceß im Calorimeter, so sieht man, daß das Thermometer erst die Temperatur anzeigt, welche der durch die Neutralisation entstehenden Wärmemenge entspricht; nach einigen Augenblicken fängt aber die Temperatur wieder an zu steigen und erreicht ein zweites Maximum durch die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des gebildeten Salzes durch überschüssiges Natron.

Diese doppelte Wirkung läßt sich auch leicht direct beobachten. Setzt man etwas Lackmus zur Fluorkieselsäure, so wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Natron bald blau; nachdem sie einige Augenblicke gestanden hat, wird sie wieder roth; man kann sie dann wiederum durch Natron blau färben, sie wird aber stets nach Verlauf einiger Augenblicke wieder roth, bis endlich so viel Natron hinzugesetzt worden ist, daß die Zersetzung des Salzes vollständig geschehen ist.

Die Zusammensetzung der Flüssigkeit in den drei letzten Versuchen ist



Im ersten Falle ist $\frac{1}{6}$ Aeq. Fluorkieselsäure zersetzt, der Rest aber als Natronsalz zugegen; im zweiten Falle ist die ganze Menge ($\frac{1}{3}$ Aeq.) der Säure zersetzt, und im letzten Falle ist ebenfalls die ganze Menge ($\frac{1}{6}$ Aeq.) der Säure zersetzt, aber gleichzeitig kieselsaures Natron gebildet. Setzen wir nach Versuch



Verth berechnet aus der oben angegebenen Formel wir

	Versuch	Differenz
$\frac{a}{2} + \frac{b}{2} - \frac{c}{6} = 12015^\circ \dots 11688^\circ$		+ 327
$b - \frac{c}{3} = 10717 \dots 10240$		+ 477
$\frac{d}{6} + \frac{b}{2} - \frac{c}{6} = 5845 \dots 5968$		- 123.

Abweichungen betragen 2 bis 4 Proc., was freilich bedeutend ist. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Zersetzung der Fluorkieselsäure nicht vollständig in der kurzen Zeit geschieht, in welcher sie im Calorimeter verweilen, und dass andere Nebenwirkungen stattfinden. Der ganze Vorgang tritt aber aus diesen Zahlen sehr deutlich

heraus; jetzt das Detail der hieher gehörenden Ver-

(B Aq, α H Fl Aq)

	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
,6	17,922	16,550	17,582	534°	$\frac{1}{4}$	12816°
,0	18,420	18,822	19,020	613	$\frac{1}{4}$	14700
,0	18,380	18,130	18,878	612	$\frac{1}{4}$	14568
,6	17,945	16,700	17,770	607	$\frac{1}{4}$	

(Si Aq, 3 H Fl Aq)

,6	17,545	16,807	18,533	1356	$\frac{1}{4}$	16290
,6	17,575	16,820	18,555	1359	$\frac{1}{4}$	
,2	19,220	18,500	20,735	1823	$\frac{1}{2}$	16438
,2	19,325	18,370	20,690	1830	$\frac{1}{2}$	

Der Versuch 1 enthielt der Behälter B die Fluorure; es ist $a = 300^\circ$, $b = 600^\circ$, $p = 9,75^\circ$ und die Versuche No. 147 u. 148 sind zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Flüssigkeiten angestellt.

(Sn Cl² Aq, α H Fl Aq)

No.	α	T	t _a	t _b	t _c	r	s	pro Acq.
149	2	18,0	19,040	18,690	19,870	925 ^c	$\frac{1}{8}$	7400 ^c
150	3	18,0	17,300	17,185	18,060	755	$\frac{1}{12}$	8934
		18,5	17,945	17,212	18,370	734		

(Ti Cl² Aq, 3 H Fl Aq)

151	3	18,5	18,248	18,545	19,195	735	$\frac{1}{16}$	11760
		16,2	16,828	15,925	17,290	846	$\frac{1}{14}$	11844

(Na Aq, α Si Fl³ H Aq)

152	2	15,5	15,950	14,810	17,185	1657	$\frac{1}{8}$	13256
153	1	15,7	15,612	15,550	17,400	1664	$\frac{1}{8}$	13312
154	$\frac{2}{3}$	15,9	15,635	15,773	17,300	1461	$\frac{1}{8}$	11688
155	$\frac{1}{3}$	15,9	15,640	15,985	17,210	1280	$\frac{1}{8}$	10240
156	$\frac{1}{6}$	15,8	15,637	16,070	16,665	746	$\frac{1}{8}$	5968

In allen diesen Versuchen ist $a = b = 450^{\text{sr}}$, $p = 9,7^{\text{sr}}$ und $q = 10^{\text{c}}$.

Die Hauptresultate der im vorliegenden 4. Abschnitt enthaltenen Untersuchungen sind folgende:

- 1) *Die Kieselsäure besitzt keinen bestimmten Sättigungspunkt; die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der Säure durch Natron steigt mit der Säuremenge, beträgt für 1 Aeq. Säure (Si O²) gegen 1 Aeq. Natron nur 2615^c, erreicht bei 6 Aeq. Säure gegen 1 Aeq. Natron den Werth von 7956^c und scheint bei steigender Säuremenge den Endwerth von 13410^c erreichen zu können. Die Wärmeentwicklung läßt sich approximativ durch die Formel*

$$y = \frac{x}{x + 4,27} 13410^{\text{c}}$$

ausdrücken, worin x die Anzahl Aequivalente der Säure bezeichnet, welche auf 1 Aeq. Natron einwirken.

- 2) Bei der Einwirkung des Natrons auf die Kieselsäure in wässriger Lösung scheinen unter gewissen Umständen *isomere Modificationen* der Säure sich zu bilden.
- 3) Die *latente Wärme des Kieselsäurehydrats* scheint sehr gering zu seyn.

- 4) Die *Titansäure* und *Zinnsäure* scheinen ihrem ganzen Verhalten nach sich der *Kieselsäure* anzureihen.
- 5) Die *Borsäure* bildet einen *Uebergang* zwischen den in den früheren Abschnitten besprochenen Säuren mit bestimmten Sättigungsphänomenen und der *Kieselsäure*; denn die *Wärmeentwicklung* bei der *Neutralisation* der *Borsäure* mit *Natron* steigt proportional der Säuremenge, bis diese 1 Aeq. (BO^3) gegen 1 Aeq. *Natron* beträgt und verändert dann plötzlich ihren Charakter. Während ich aber bei den meisten übrigen Säuren eine *Wärmeabsorption* bei einer das Aequivalent übersteigenden Menge der Säure nachgewiesen habe, steigt bei der *Borsäure* die *Wärmeentwicklung* fortwährend mit der Säuremenge. Während die *Neutralisationswärme* der *Borsäure* 10003° beträgt, steigt die *Wärmeentwicklung* auf 13573° , wenn 6 Aeq. *Borsäure* auf 1 Aeq. *Natron* einwirken.
- 6) Die *Avidität* der genannten Säuren ist so gering, daß sie kaum bestimmt werden kann; alle diese Säuren sind demnach sehr schwache Säuren.
- 7) Die *Chlorverbindungen* des *Silicium*, *Titan* und *Zinn* zersetzen sich durch *Wasser* unter bedeutender *Wärmeentwicklung*; ich habe gefunden:

$$(\text{Si Cl}^2, \text{Aq}) = 34630^\circ$$

$$(\text{Ti Cl}^2, \text{Aq}) = 28933$$

$$(\text{Sn Cl}^2, \text{Aq}) = 14960.$$

Die *Affinität* zwischen der *Chlorwasserstoffsäure* und den gebildeten Säuren ist sehr gering; es verhält sich die Lösung bei *Neutralisation* mit *Natron* fast wie freie *Chlorwasserstoffsäure*.
- 8) Die *Fällung* der *Zinnsäure* aus der salzsauren Lösung mittelst schneefelsauren *Natrons* beruht auf der Zersetzung dieses Salzes durch die *Chlorwasserstoffsäure* der Lösung; die Fällung ist von einer starken *Wärmeabsorption* begleitet.
- 9) *Zinnchlorid* und *Chlorkalium* verbinden sich auf trockenem Wege unter bedeutender *Wärmeentwicklung*; ich

habe gefunden $(\text{Sn Cl}^2, \text{K Cl}) = 12082^\circ$; das gebildete Doppelsalz löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption $(\text{Sn Cl}^2 \cdot \text{K Cl}, \text{Aq}) = -1688^\circ$, und die gebildete Lösung verhält sich als eine *Mischung* von Chlorkalium, Zinnsäure und Chlorwasserstoffsäure.

- 10) *Das krystallisirte Platinchlorid, $\text{Pt Cl}^2 + \text{H Cl}$, löst sich unzersetzt in Wasser. Durch Natron wird die Chlorwasserstoffsäure gesättigt unter einer ebenso großen Wärmeentwicklung, als wäre sie vollkommen freie Säure; dagegen wird das Platinchlorid selbst durchaus nicht durch Natron in verdünnter wässriger Lösung zersetzt; die Wärmeentwicklung hört auf und die alkalische Reaction tritt ein, sobald gegen 1 Aeq. Platinchlorid, $\text{Pt Cl}^2 + \text{H Cl}$, 1 Aeq. Natron zugegen ist oder eben die Menge, welche die Chlorwasserstoffsäure sättigt.*
- 11) *Die Reaction des Fluorwasserstoffs auf die Säuren des Bor, Silicium, Zinn und Titan ist von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet; ich habe gefunden*

$$(\text{B Aq}, 4 \text{H Fl Aq}) = 14700^\circ$$

$$(\text{Si Aq}, 3 \text{H Fl Aq}) = 16364$$

$$(\text{Ti Aq}, 3 \text{H Fl Aq}) = 15450$$

$$(\text{Sn Aq}, 3 \text{H Fl Aq}) = 10490.$$

Die Reaction tritt selbst bei Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure ein; dagegen ist die *Fluorwasserstoffsäure ganz ohne Wirkung auf das Platinchlorid.*

- 12) *Die Fluorkieselsäure (als Typus der durch die eben besprochene Reaction entstehenden Säuren) besitzt einen festen Neutralisationspunkt entsprechend dem Aequivalent $\text{Si Fl}^2 + \text{H Fl}$, und die Neutralisationswärme ist 13312° , also sehr nahe derjenigen der Chlorwasserstoffsäure (13740) gleich, während die Fluorsäure eine Neutralisationswärme von 16172° besitzt. Ein Ueberschuss der Säure vermindert die Wärmeentwicklung etwas wie wir es auch bei der Chlorwasserstoffsäure beob-*

achtet haben. Ist die Menge des Natrons größer als 1 Äquivalent gegen 1 Äquivalent der Säure, so wird diese bekanntlich zersetzt, und es läßt sich die steigende Zersetzung mit steigender Natronmenge durch die der Reaction begleitende Wärmeentwicklung genau verfolgen.

Kopenhagen, October 1869.

II. *Ueber die Circularpolarisation bei einigen sechsgliedrigen unterschwefelsauren Salzen;* *von Carl Pape.*

Im Winter von 1867 auf 68 fand ich bei gelegentlichen optischen Beobachtungen an einer Reihe sechsgliedriger unterschwefelsaurer Salze, von denen einige die früher beschriebenen eigenthümlichen Verwitterungserscheinungen¹⁾ gezeigt hatten, daß sie sämmtlich die Polarisationsebene des Lichtes, zum Theil in beträchtlicher Weise drehen. Besonders stark ergab sich die Drehung am Blei- und Kalisalze, schwächer am Kalk- und Strontiansalze. Bei den ersten beiden zeigte sich im Polarisationsapparate die Mitte des schwarzen Kreuzes, welches das Ringsystem einaxiger Krystalle durchsetzt, schon bei mäßig dicken Krystallen von etwa 2 bis 3^{mm} Stärke deutlich gefärbt und bei größeren Dicken von 6 bis 7^{mm} trat eine dauernde Färbung des mittleren Feldes ein. Im Uebrigen war das Auftreten der Drehung bei den verschiedenen Salzen ganz analog dem an anderen drehenden Salzen beobachteten, indem aus den nichtdrehenden Lösungen sich gleichzeitig sowohl rechts wie links drehende Krystalle bildeten; Krystalle ohne Circularpolarisation wurden nie beobachtet. Bei dem am leichtesten und schönsten krystallisirenden Bleisalze fanden sich auch Zwil-

1) Diese Ann. Bd. 125, S. 513.

linge aus rechts und links drehenden Krystallen mit der Endfläche als Verwachsungsfläche, an denen die Airy'schen Spiralen in größter Vollkommenheit beobachtet werden konnten.

Das Interesse, welches bei der noch sehr geringen Zahl bekannter Krystalle mit Circularpolarisation die Vermehrung derselben, namentlich, wie in dem vorliegenden Falle, um eine größere Reihe haben muß, hat mich bestimmt, die genannten Salze weiter zu untersuchen und bei allen die Gröfse der Drehung festzustellen. Es würde das bereits früher geschehen seyn, wenn nicht durch die Schwierigkeiten der Darstellung geeigneter Krystalle und der Beschaffung verschiedener, zu dieser Untersuchung unentbehrlicher Apparate eine längere Verzögerung eingetreten wäre, die erst jetzt den Abschluß der Arbeit, so weit sie vorliegt, möglich gemacht hat.

1. Für die Beobachtung waren die genannten Krystalle durch ihre natürliche Form, ohne Weiteres sehr geeignet, da an allen die zur optischen Axe senkrechte Endfläche vorzugsweise ausgebildet war. Es bedurfte in den meisten Fällen nur geringen Nachschleifens und Polirens der einen Endfläche, mit welcher die Krystalle auf dem Boden des Krystallisationsgefäßes gelegen hatten. Beides war leicht und schnell auf der schwach behauchten rauhen Seite einer sehr fein mattgeschliffenen Glastafel auszuführen. Beim Bleisalz war in einzelnen Fällen selbst dieß nicht nöthig, da häufig Krystalle mit einer Rhomboëderfläche aufwachsen, beide Endflächen also von Natur die nothwendigen Eigenschaften, vollen Parallelismus und volle Ebenheit, besitzen.

Um in allen Fällen gegen die Fehler gesichert zu seyn, welche bei den angeschliffenen Krystallen aus dem vielleicht nicht vollständig erreichten Parallelismus dadurch hätten entstehen können, daß die Dicke des Krystalles an einer anderen Stelle gemessen wäre, als auf welche die gefundene Drehungsgröfse sich bezog, wurde die Stelle genau bestimmt und an dieser die Messung vorgenommen. Dieselbe wurde

ausgeführt mit einem in der Werkstätte des Hrn. Dr. Meyer in Göttingen vorzüglich gearbeiteten Fühlhebelsphärom und liefs eine grofse Genauigkeit zu, da von dem eines Schraubenganges dieses Instrumentes $= 0^{\text{mm}},204$ im Theilkreise der hundertste Theil abgelesen und dem noch der zehnte Theil geschätzt werden konnte.

Bestimmung des Werthes der Drehung der Polarisirungsebene konnte bei dem stärker drehenden Blei- und die ausgezeichnete, zuerst von Broch ¹⁾ angegebene Methode vielfach in ähnlichen Untersuchungen mit Ernutzte Methode angewendet werden. Bei derselben bekanntlich das der Reihe nach durch ein festes Nisches Prisma, den Krystall und ein um eine mit dem gemeinschaftliche Axe drehbares und mit einem gekreuzte versehenes zweites eben solches Prisma geweiſe Licht durch ein Glasprisma zerlegt und die im Spektrum auftretenden, der brechenden Kanten schwarzen Streifens beobachtet. Sind zu Anfang die Polarisirungsebenen gekreuzt, so deutet der Streifen im Spektrum diejenige Farbe an, bei dieser Stellung des Nicols durch den drehbaren Licht hindurch gelassen wird. Bei einer Drehung des werden nach und nach andere Farben zurückgewährend die vorher verschwundenen wieder sichtbar, der Streifen durchläuft also allmählig das ganze und der jedesmalige Drehungswinkel giebt an, um Grade die der Stelle des Streifens entsprechende durch den eingeschobenen Krystall gedreht worden ist somit im Stande, bei Anwendung von Sonnen- oder jede Fraunhofer'sche Linie, also für ganz beliebige homogene Farben, die Gröfse der Drehung zu bestimmen, wenn man sie mit dem Streifen zur Deckung

Zuverlässigkeit der nach dieser Methode erhaltenen hängt wesentlich von zwei Bedingungen ab, von Genauigkeit, mit welcher die Drehung des Nicols zu messen ist, Repert. d. Phys. VII. 1846.

messen ist und von der Schärfe, mit welcher die Einstellung des dunklen Streifens auf bestimmte Stellen des Spektrums bewirkt werden kann. Die erstere Bedingung war bei dem benutzten Apparate nicht in ganz befriedigender Weise erfüllt, da der Theilkreis des drehbaren Nicols nur in ganze Grade getheilt war und Zehntel eines Grades nur zu schätzen erlaubte. Dafür war aber die zweite Bedingung auf das Vollkommenste erfüllt, indem an einem Meyerstein'schen Spektrometer mit dem Fernrohre das lang ausgedehnte Spektrum beobachtet werden konnte, wie es von einem der neuesten Merz'schen Prismen aus schwerstem Flintglase hervorgebracht wird ¹⁾. Die Dispersion dieses Glases ist so bedeutend, daß bei nur etwa achtfacher Vergrößerung die Linie *D* sich in zwei deutlich getrennte Linien auflöst. Eine bis auf Minuten genaue Messung der Minimal-Ablenkung der Fraunhofer'schen Linien *A*, *B*, *E*, *G* giebt in den daraus abgeleiteten Brechungsexponenten bez. 1,7376, 1,7405, 1,7610, 1,7923 einen ungefähren Anhalt für die seltene, bisher bei Glassorten unerreichte GröÙe der Dispersion und gleichzeitig für die bedeutende Brechbarkeit des Glases.

Um zunächst ein Urtheil über die Leistungsfähigkeit der Methode in diesem Falle, bei Benutzung der zur Verfügung stehenden Apparate, zu erhalten, ist die Drehung des Quarzes an einer 2^{mm},05 dicken links drehenden Platte für die Linie *D* bestimmt und das Resultat mit anderen verglichen, die nach derselben Methode mit vollkommeneren Instrumenten gewonnen sind. Als Mittel aus 16 Beobachtungen ergab sich der gesuchte Winkel für die Dicke von 1^{mm} zu 21°,64, mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0°,036, während Broch ²⁾ und Stefan ³⁾ übereinstimmend 21°,67 und Fi-

1) Die Ankündigung dieser Prismen befindet sich in Carl's Repert. f. Exp. Phys. Bd. IV, 5, S. 362, 1868.

2) Dove's Repert. d. Phys. Bd. VII, S. 115.

3) Wien. Ber. L (2).

zeau¹⁾ 21°,76 gefunden haben. Es geht aus gleiche hervor, daß die Zuverlässigkeit der B mindestens sehr nahe der bisher überhaupt er ist und für den Zweck jedenfalls vollkommen

Bei der im Vergleiche mit dem Quarze ge hungsfähigkeit des Blei- und Kalisalzes, wohl des häufig etwas getrübten Inneren, tritt der fen im Spektrum bei diesen Krystallen nie scharf begränzt auf, wie man ihn bei dicker beobachtet. Er hat im Allgemeinen mehr das von der Mitte nach den Seiten gleichmäfsig h den dunkelen Bandes. Es ist deshalb die di lung auf bestimmte Linien des Spektrums nie auszuführen. Dieselbe gelingt indefs nach ei auch sehr vollkommen, wenn das Sonnenlicht diesen wie bei den übrigen Versuchen durch e stein'schen Heliostaten in das dunkle Zim wurde, durch Verengerung des Spaltes im Fen reichend abgeblendet ist und namentlich, wer fende Fraunhofer'sche Linie genau in die Mitte zwischen die beiden Parallelfäden des Fernrohres gebracht und der Streifen so gelegt wird, daß zwischen den Fäden die größte Dunkelheit ist und die Ränder des Streifens gleich weit von denselben abstehen.

In der geringeren Schärfe der Begränzung und der geringeren Dunkelheit des Streifens liegt auch der Grund, weshalb nur innerhalb des durch die Linien *C* und *F* begränzten helleren Theiles des Spektrums die Drehung gut meßbar war und weshalb in den hellsten Theilen, wie aus den angegebenen wahrscheinlichen Fehlern folgt, die Genauigkeit der Beobachtung eine etwas geringere, als in den dunkeleren Theilen ist, entgegen den z. B. von Broch am Quarze erhaltenen Resultaten.

Die folgenden Tabellen enthalten die für die Drehung der Fraunhofer'schen Linien *C*, *D*, *E*, *F* am unterschwe-

1) Nach einem Citat von Des Cloizeaux diese Ann. Bd. 137, S. 631, Ann.

felsauren Bleioxyde und Kali beobachteten und Dicke von 1^{mm} reducirten Zahlen, deren jede das Mittel aus acht einzelnen Ablesungen ist.

**1. Unterschwefelsaures Bleioxyd, mit 4 Aeq. Wasser.
Optisch positiv.**

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	C	D	E	
1	Rechts	3,518	4°,238	5°,683	7°,413	9
2	"	3,693	4,105	5,499	7,029	8
3	"	3,195	4,228	5,751	7,316	9
4	"	2,803	4,181	5,507	7,283	8
5	"	2,331	3,903	5,644	7,449	9
6	"	2,285	4,074	5,571	7,308	8
7	"	2,724	4,009	5,584	7,089	8
8	Links	2,878	3,870	5,243	7,190	8
9	"	3,208	4,064	5,374	7,163	8
10	"	3,286	4,093	5,666	7,398	8
11	"	4,650	4,165	5,480	7,169	8
12	"	2,642	4,013	5,321	7,052	8
13	"	2,473	4,096	5,586	7,456	9
14	"	2,826	4,268	5,531	7,216	8
Mittel:			4°,093	5°,531	7°,252	8
			±0°,021	±0°,026	±0°,026	±0

**2. Unterschwefelsaures Kali, wasserfrei.
Optisch positiv.**

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	C	D	E	
1	Rechts	1,229	6°,036	8°,247	10°,65	1
2	"	0,984	6,067	8,160	10,29	1
3	"	1,117	6,471	8,666	10,74	1
4	"	1,008	5,967	8,128	10,05	1
5	"	1,062	5,930	8,219	10,39	1
6	"	1,249	6,322	8,604	10,40	1

Art der Drehung	Dicke mm	C	D	E	F
Links	0,979	6,180	8,437	10,48	12,47
„	1,220	6,191	8,431	10,54	12,43
„	1,071	6,293	8,319	10,77	12,49
„	1,016	5,989	8,468	10,76	12,44
„	1,205	6,272	8,379	10,43	12,08
„	1,080	6,463	8,527	10,63	12,45
Mittel:		6°,182	8°,385	10°,51	12°,33
		$\pm 0^{\circ},036 \pm 0^{\circ},033 \pm 0^{\circ},042 \pm 0^{\circ},032.$			

geht aus diesen Zahlen zunächst hervor, daß die α bei beiden Salzen der Dicke proportional und für und links drehende Krystalle gleich groß ist, wie auch bei anderen drehenden Substanzen gefunden ist. Beim Bleisalze etwa $\frac{1}{2}$, bei dem Kalisalze etwa $\frac{1}{3}$ der α des Arztes, also immerhin noch beträchtlich zu nennen. In die Zahlen ferner unter einander eine hinreichende Bestimmung, wie man sie mit Rücksicht auf die Eintheilung des Kreises am Polarisationsapparate öfter erwarten konnte, und aus der Größe der angeführten wahrscheinlichen Fehler geht hervor, daß die Krystalle mit hinreichender Annäherung die wirklichen Werthe darstellen. Hätten von beiden Salzen dickere Krystalle benutzt werden können, so würde dies in noch höhern Graden zu erreichen gewesen seyn. Bei dem Bleisalze allerdings in fast zolldicken Krystallen mit Leichtigkeit erhalten wird, war dies nicht möglich, weil nur Krystalle von den benutzten Dimensionen die nothwendige Drehung zeigten. Beim Kalisalze konnten selbst diese Dicken erreicht werden, wenigstens nie bei den mit der Zeit aufgewachsenen Krystallen, und nur diese konnten benutzt werden, da sie allein die Endfläche in größerer Menge besitzen. Es krystallisirt das Kalisalz meistens in kommen frei ausgebildeten und oft bis zu 6, auch 7 zehenden Endflächen, diese haben aber dann eine so große Ausdehnung, daß die Krystalle sich zu den beschriebenen Versuchen nicht eignen. Durch den größeren

Werth der Drehung bei diesem Salze hat indeß die Beschränkung in der Wahl der Dicken der Krystalle auf das Endresultat keinen so bedeutenden Einfluß haben können.

2. Die beiden anderen Salze, welche ebenfalls Circularpolarisation zeigen, der unterschwefelsaure Strontian und der unterschwefelsaure Kalk, konnten nach der beschriebenen Broch'schen Methode nicht untersucht werden, da sie keinen nur einigermaßen erkennbaren dunkelen Streifen im Spektrum gaben. Nur bei den dickeren Krystallen war bei großer Aufmerksamkeit, und wenn das Sonnenlicht möglichst geschwächt war, ein wandernder schwacher Schatten zu erkennen, sobald der analysirende Nicol gedreht wurde. Diese Erscheinung hat ihren Grund jedenfalls darin, daß bei diesen Salzen die Drehung eine bedeutend geringere, als bei den zuerst angeführten ist und dann auch darin, daß Krystalle mit hinreichend großer Endfläche nur in geringen Dicken von homogener Beschaffenheit und genügender Klarheit erhalten werden konnten.

Unter Anwendung der Methode in der sehr sinnreich veränderten Form, wie sie Lüdtge kürzlich angegeben hat¹⁾, ist es aber auch hier gelungen, den oben mitgetheilten gleichwerthige Resultate zu erhalten. Die Veränderung besteht darin, daß zwischen den festen Nicol und die zu untersuchende Krystallplatte eine aus rechts und links drehendem, senkrecht zur Axe geschnittenem Quarze bestehende Doppelplatte so eingeschaltet wird, daß die Trennungsfläche senkrecht zur vertikalen Kante des zerstreuen Prisma durch die gemeinsame Axe beider Nicols geht und das einfallende Licht somit zur Hälfte den rechts, zur Hälfte den links drehenden Quarz durchstrahlen muß. Wendet man, wie das bei den vorliegenden Versuchen der Fall gewesen ist, eine Doppelplatte von 3^{mm},75 Dicke an, die bei parallelen Nicols die empfindliche blauviolette Farbe zeigt, so beobachtet man, so lange die drehende Substanz noch nicht an ihre Stelle gebracht ist, im Grün einen einzigen vertikalen dunkelen Streifen. Bei einer Drehung des analysirenden

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 273.

be sich an der, der Trennungsfläche des
brechenden und durch das ganze Spek-
trum in einen oberen und einen unteren
Theil eine nach rechts, der andere nach

der Theilung und seitliche Verschiebung
bewirkt bei feststehenden parallelen Ni-
etzte drehende Substanz; die Grösse der
von der Dicke der Platte ab. Durch
analysirenden Nicols ist man im Stande,
einander wieder zu nähern und sie so
bringen, daß sie wiederum einen einzigen
darstellen. Die Richtung der Drehung
krystall ein rechts oder ein links drehen-
ungswinkel stellt die Grösse dar, um
haltete Krystall die Polarisationssebene

Farbe gedreht hat, an deren Stelle im
alle Streifen sich befindet. Es kann die
seiner Genauigkeit bewirkt werden, da die
Richtung der beiden Hälften des dunklen
gegenseitigen geradlinigen Verlängerung
leicht erkannt und vermieden wird.

Der Theil dieser Methode besteht darin, daß
man einen bestimmten Theil des Spektrums
nimmt, wenn man nicht über eine grössere
dicker Doppelquarze verfügt, und auch
möglich, dieselbe für jede beliebige Fraun-
liner zu stellen. In dem vorliegenden Falle
aber unwesentlich, da es hier zunächst
um die Drehung ankommt und es genügt,
einigermaßen sicher bezeichnete Farbe

III

in den Tabellen enthalten die nach dieser
Methoden Resultate:

3. **Unterschwefelsaurer Kalk, mit 4 Aeq. Wasser.**
Optisch negativ.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	Drehung für 1 ^{mm} Dicke
1	Rechts	2,084	2,019
2	„	2,415	2,023
3	„	1,383	2,155
4	Links	1,934	2,172
5	„	2,081	2,028
6	„	1,701	2,140
7	„	2,017	2,097
Mittel:			2,091
			$\pm 0,018$.

4. **Unterschwefelsaurer Strontian, mit 4 Aeq. Wasser.**
Optisch negativ.

No. des Krystalles	Art der Drehung	Dicke mm	Drehung für 1 ^{mm} Dicke
1	Rechts	1,654	1,663
2	„	1,721	1,633
3	„	1,388	1,628
4	„	1,804	1,618
5	„	1,397	1,641
6	Links	1,646	1,646
7	„	1,575	1,663
Mittel:			1,642
			$\pm 0,004$.

Aus den erhaltenen Zahlen geht zunächst wieder vor, daß die Drehung der Dicke proportional ist u nämlichen Werth für die rechts und für die links den Krystalle hat. Ihre große Uebereinstimmung, u tet des an und für sich sehr kleinen Betrages der I und der geringen Dicke der untersuchten Krystall aber gleichzeitig, wie genau nach der veränderten I schen Methode mit Hülfe eines eingeschalteten Doppl zes beobachtet werden kann.

3. Von den untersuchten Salzen bilden der unte felsaure Strontian und das unterschwefelsaure Bleio

ren isomorphes, in grossen sechsseitigen Tafeln
 des Doppelsalz mit gleichfalls 4 Aeq. Wasser.
 der beiden zusammensetzenden Salze Circularpo-
 eig, so konnte man erwarten, dass das Doppel-
 die Eigenschaft besitzen würde. Die angestellten
 haben aber, selbst nicht unter Anwendung der
 ähnten Methode, eine irgend wie angebbare Dre-
 polarisationsebene nicht beobachten lassen. Dem
 möchte ich aus diesem Resultate nicht ohne
 auf die absolute Abwesenheit jeder Spur von Cir-
 culation schliessen, sondern daraus zunächst nur
 als ihr Werth ein so geringer ist, dass sie bei der
 leutenden Dicke der dargestellten Krystalle, die
 grossen Zahl im Maximum nur $0^{\text{m}},987$ betra-
 cht mehr gemessen werden konnte. Sollte mein
 bedeutend stärkere Krystalle zu erhalten, von
 1, so werde ich nicht unterlassen, sie von Neuem
 ung zu unterwerfen.

chst dem Nachweise einer grösseren Zahl neuer
 irisirender Körper würde es namentlich von In-
 n, darunter einen oder mehrere zu finden, welche
 ummenhang zwischen ihren Krystallformen und
 r Drehung erkennen liessen, da unter den weni-
 nten circularpolarisirenden Krystallen dies bis
 ei einem Theile möglich ist. Es würde dies um
 ar seyn, als dadurch vielleicht die Frage ihrer
 er gerückt würde, welche der verschiedenen über
 nenhang zwischen Drehungsrichtung und Krystall-
 stellten Ansichten die grössere Wahrscheinlichkeit
 at¹). In neuester Zeit hat Groth eine solche
 ziehung zwischen Krystallform und Drehung der
 isebene noch beim sechsgliedrigen überjodsauren
 lurch Auffindung von zweierlei Arten Trapezflä-
 ewiesen, während Des Cloizeaux an dem von
 ularpolarisirend erkannten, gleichfalls sechsglie-

Lang, diese Ann. Bd. 137, S. 447.

n. Bd. 137, S. 433.

drigen Benzil ¹⁾ hemiëdrische Formen nicht hat finden können, die eine gleiche Deutung zulassen.

Bei den vier untersuchten unterschwefelsauren Salzen, deren Krystallformen der Hauptsache nach bekannt sind, habe ich mich gleichfalls bemüht, solche hemiëdrische Formen zu finden, und zu dem Zwecke eine große Zahl der best ausgebildeten Krystalle beobachtet, aber ohne jeden Erfolg. Das Kalisalz zeigt zwar an sehr kleinen Krystallen, welche bei der Darstellung einer weiter unten zu erwähnenden Verbindung mit Chlornatrium erhalten sind, vorherrschend ein aus der zweiten Säule entstandenes trigonales Prisma mit den Flächen der ersten Säule als kaum bemerkbaren Zuschärfungen, im Uebrigen aber nur die Flächen der ersten sechsseitigen Pyramide. Das Strontian- und das Kalksalz haben andere als die bekannten Flächen nicht gegeben. Es wäre indess möglich, daß an einzelnen Krystall-exemplaren die eine oder die andere Form auch als trigonale Pyramide aufträte, wie dies Groth bei einer neuen krystallographischen Untersuchung des Bleisalzes ²⁾ für die Form $\frac{1}{2}P = \infty a : a : a : \frac{1}{2}c$ gefunden hat, die an anderen Exemplaren zwar auch in den zweiten Zonen auftritt, ebenso wie dies mit der Fläche $\frac{2}{3}P = \infty a : a : a : \frac{2}{3}c$ der Fall ist. Würde von irgend einer dieser Formen nur das Hauptrhomboëder auftreten, so würde die Lage der etwa vorhandenen trigonalen zweiten Säule, wie sie beim Kalisalze sich bildet, zu den Flächen des Rhomboëders vielleicht dem Sinne der Drehung entsprechend seyn und zur Vorausstimmung dienen können.

5. Während die übrigen untersuchten Salze, namentlich das Kalisalz, nur mit der größten Mühe und Sorgfalt in nur einigermaßen brauchbaren Krystallen dargestellt werden können, zeichnet sich das Bleisalz durch selten vollkommene Krystallisationsfähigkeit aus. Mit der größten Leichtigkeit können sehr flächenreiche Krystalle dieses Salzes in untadelhafter äußerer Form von beträchtlichen Dimensionen

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 629.

2) Diese Ann. Bd. 135, S. 663 bis 65.

ellt werden. Diese Eigenschaft des Salzes liefs es glich erscheinen, an seinen Krystallen auf künstlichem neue Flächen hervorzubringen und unter diesen viel- solche, deren Lage dem Sinne der Drehung der Po- nsebene entspräche, wie dies Marbach beim brom- Natron ¹⁾ gelungen ist.

· diesen Versuch zu machen, wurden in eine krystal- sfähige Lösung gröfsere Krystalle gelegt, an deren icken mit einem Messer Flächen von der ungefähren ng, zum Theil einer linken, zum Theil einer rechten fläche möglichst eben angeschnitten waren. Die Kry- wuchsen in der Lösung weiter und an einigen der mittlenen Stellen bildeten sich vollkommen spiegelnde lächen, an einzelnen sogar mehrere von verschiedener g gegen die Hauptaxe. Gleichzeitig traten aber auch leren nicht verletzten Stellen des Krystalles, an den edenen Endkanten, verschiedene neue, sonst nie beob-

Flächen auf. Es mag seyn, dafs hier das Berühren r Hand und das dadurch bedingte geringe Befetten licher Weise gewirkt hat, wie dies von Jakobsen blorsauen Natron ²⁾ beobachtet ist.

· Bildung der neuen Flächen an den abgeschnittenen gentigte gewöhnlich eine Zeit von 4 bis 6 Stunden. : ein Krystall, an welchem sich diese Flächen gebil- ten, von Neuem in die Lösung gelegt und bedeutend : Zeit darin gelassen, so wuchs er zwar gleichfalls aber die neuen Flächen verschwanden mehr und sie wurden rauher und es traten statt derselben ver- e kleine Flächen auf, die sämmtlich einer der ur- lich benachbarten Flächen parallel waren und schliefs- eselbe wieder ergänzten.

· die neuen Flächen zu bestimmen, sind mehrere sorg- Messungen ausgeführt, auch an anderen schon be- n Flächen. Danach treten das Prisma zweiter Ord- und zwar allem Anscheine nach als trigonales Prisma,

¹⁾ Ann. Bd. 99, S. 457.

²⁾ Ann. Bd. 113, S. 498.

und in derselben Vertikalzone die Fläche $2a : a : 2a : c = \frac{1}{2}P$ namentlich häufig auf. Ab und an werden noch einige Flächen geringerer Neigung gegen die Hauptaxe beobachtet. An einigen Krystallen wurde auch an vorher unverletzten Stellen eine Fläche beobachtet, welche die Kante zwischen P und dem in der benachbarten Zone belegenen $\frac{1}{2}P$ gerade abstumpfte. Diese Fläche trat doppelt auf und zwar noch an der Kante desselben P mit einem zur anderen Seite gelegenen $\frac{1}{2}P$. Beide Flächen gehören also einem Skalenoëder $\frac{7}{3}a : a : \frac{7}{4}a : \frac{7}{10}c$ an, dessen stumpfe Endkanten über P liegen.

Hiernach tritt an dem Bleisalze eine hemiëdrische Form wirklich auf, die man als Tetartoëder erwartet, um aus ihr den Sinn der Drehung bestimmen zu können. Es wäre möglich, daß an diesem Salze noch andere Skalenoëder auftreten können, von denen das eine oder das andere die Eigenschaft besitzt, nochmals und der Art der Drehung entsprechend hemiëdrisch zu werden. Bis jetzt sind andere Flächen als die genannten indess nicht hervorgebracht und es ist demnach zur Zeit auch bei diesem Salze noch nicht möglich, die Richtung der Drehung der Polarisationssebene im Voraus zu bestimmen.

6. Es ist bereits erwähnt, daß in derselben Weise, wie dies bei den anderen circularpolarisirenden Krystallen, mit Ausnahme des viergliedrigen schwefelsauren Strychnins, beobachtet ist, auch die Lösungen der hier untersuchten vier unterschwefelsauren Salze die Polarisationssebene des Lichtes nicht drehen. Ebenso verhält sich eine Lösung des Doppelsalzes aus unterschwefelsaurem Bleioxyd und Strontian, von dem es allerdings noch nicht mit Gewißheit gesagt werden kann, ob es überhaupt circularpolarisirend ist. Als ein weiteres interessantes Beispiel dafür, wie circularpolarisirende Substanzen diese Eigenschaft verlieren, sobald der physikalische Zustand geändert wird, in welchem sie beobachtet ist, zeigt das Doppelsalz, welches man aus einer Lösung von unterschwefelsaurem Kali und Chlornatrium erhält.

Dieses Doppelsalz dürfte gleichzeitig von einigem chemischen Interesse seyn, da es zu der sehr wenig zahlreichen

in Doppelsalzen gehört, in denen zwei verschiedene und zwei verschiedene Metalle enthalten sind. Es ist zusammengesetzt aus zwei Äquivalenten des unterschwefeligen Kalis und einem Äquivalente Chlornatrium, wie aus vier Analysen hervorgeht, die zu seiner Bestimmung mit Proben aus verschiedenen Auflösungen der zusammensetzenden Salze ausgeführt sind ¹⁾.

Die gewöhnlichste Form, in welcher es krystallisiert, ist eine nach einem Würfel mit Granatoëderflächen. Unter dem Polarisationsapparate zeigt aber, dass es viereckig seyn muss und dass die beobachteten Flächen der ersten Säule, der Endfläche, dem Grundoktaëder der zweiten Säule angehören. Es zeigt das Salz optisch einaxigen Krystalle mit dem schwarzen Achsenkreuz und verhält sich optisch negativ. Von Circularpolarisation zeigen selbst die dicksten Krystalle keine Spuren. Umständen, die wahrscheinlich durch Temperaturveränderungen bedingt sind, erscheint das Salz auch sofort als viereckig, indem dann das Oktaëder vorhanden wird und in Verbindung mit der Endfläche als ein mit dieser und den Flächen der ersten oder der zweiten Säule verbunden auftritt.

Um seine Krystallform genauer festzustellen, sind an mehreren Exemplaren Winkelmessungen angestellt. Dieselben führten Anfangs zu gar keinem bestimmten Resultate, indem sich für den Seitenkantenwinkel des Oktaëderflächen, zwischen den Normalen derselben, verschiedene ergaben, die zwischen $70^{\circ} 36'$ (fast genau dem $70^{\circ} 31',7$ beim regulären Oktaëder) bis $79^{\circ} 44'$ schwanken. Es ist gewiss selten ein Salz beobachtet, welches bei gleicher Zusammensetzung so bedeutende Abweichungen in seiner Krystallform zeigt. Bedingt sind sie

an angewandten Salz mengen in Gramm 0,2950, 0,1650, 0,8895
 Glühverluste (schweflige Säure) von bez. 0,0620, 0,0370, 0,1895
 und berechneten Verluste bez. 0,0604, 0,0331 und 0,1918 ergeben;
 106 des Salzes haben nach dem Glühen 0,2500 schwefelsauren Kalis
 geliefert statt der berechneten Menge 0,2499.

ohne Frage durch das Vorhandenseyn bedeutender unregelmäßiger innerer Spannungen der Krystalle, die man bei den vielfachen schlierenartigen Streifungen auf den Flächen der sehr harten Krystalle annehmen muß. Besonders ausgesuchte Krystalle mit gleichmäßig ebenen und vollkommen spiegelnden Flächen haben denn auch einigermaßen übereinstimmende Resultate ergeben und die wahrscheinlichen Werthe der Grundform mit einiger Annäherung zu bestimmen erlaubt. Diese Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

No. des Krystalles	Beobachtete Winkel	Berechneter Winkel (1 1 1) : (1 1 $\bar{1}$)
1	(1 1 1) : (0 0 1) = 53° 10',8	73° 58',4
„	($\bar{1}$ 1 1) : (0 0 1) = 52 55,0	74 10,0
2	(1 1 1) : (0 0 1) = 52 27,0	75 6,0
„	($\bar{1}$ 1 1) : (0 0 1) = 52 48,0	74 12,0
3	(1 1 1) : (0 0 1) = 52 56,7	74 6,6
„	($\bar{1}$ 1 1) : (0 0 1) = 52 51,0	74 18,0
	Mittel: 52° 51',4	74° 19'
	± 3',9.	

Danach ist das Axenverhältniß des beobachteten viergliedrigen Oktaëders:

$$a : c = 1 : 0,9335.$$

Proskau, 9. Oktober 1869.

III. *Ueber einige Punkte in der Theorie der Capillarerscheinungen;* von J. Stahl.

Es soll hier nicht das Verhältniß besprochen werden, in dem die Theorie der Capillarerscheinungen zur Erfahrung steht, sondern es soll hier nur versucht werden, einige

Punkte dieser Theorie aufzuhellen, die bis jetzt dunkel geblieben zu seyn scheinen. Dabei soll nicht auf diejenigen Arbeiten Rücksicht genommen werden, welche, wie die von Wertheim¹⁾ und Holtzmann²⁾, von willkürlichen oder irrigen Voraussetzungen über das Gleichgewicht der Flüssigkeiten ausgehend der gegenwärtigen Theorie keinen bedeutenden Schaden zugefügt haben, ebenso nicht auf diejenigen, in welchen, wie in der kleinen Arbeit von Gilbert³⁾ ein aus einer richtigen Rechnung gezogenes richtiges Resultat auf eine unrichtige Art gedeutet wurde etc. Wohl aber müssen hier diejenigen Arbeiten einer Analyse unterworfen werden, welche, obgleich sie in den Ansichten der Physiker über die Erklärung der Capillarerscheinungen keine Revolution erzeugt haben, von der Laplace'schen Theorie in einem Punkte von minderer Wichtigkeit abweichend, grofse Zweifel über die Richtigkeit und vielleicht auch Möglichkeit einer mathematischen Theorie der Capillarerscheinungen überhaupt unter die Physiker geworfen haben. Bei der Prüfung dieser Arbeiten scheint es am geeignetsten, den historischen Weg zu verfolgen.

Laplace⁴⁾ hat zuerst eine mit der Erfahrung übereinstimmende Theorie der Capillarerscheinungen gegeben, wobei er in der ganzen Ausdehnung der Flüssigkeit die Dichte derselben als constant betrachtete und ferner, Clairaut näher bestimmend, annahm, dafs die Molecüle der Körper auf einander anziehend wirken, dafs aber diese Anziehung nur in unmerklichen Entfernungen eine merkliche Gröfse habe, in allen merklichen Entfernungen aber verschwindend klein sey. Er stellte die Differentialgleichung für die capillare Oberfläche auf und fand auch das zweite Gesetz der Capillartheorie über die Beständigkeit des Randwinkels

1) *Mém. sur la capillarité*, unter den nachgelassenen Papieren Wertheim's gefunden.

2) Ueber die Theorie der Erscheinungen der Capillarität, Stuttgart 1861.

3) Pogg. Ann. Bd. 102.

4) Supplement zum X. Buch der *Mécanique céleste* — deutsch von Brandes im 33. Bd. von Gilb. Ann.

zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und der Haarenwand auf, ohne einen strengen analytischen Beweis dafür zu geben. Gauß¹⁾ bestätigte durch eine scharfe und elegante Rechnung mittelst des Prinzips der virtuellen Bewegungen die Laplace'sche Theorie und gab insbesondere von dem zweiten Hauptsatz dieser Theorie eine Begründung auf die Natur der Molecularanziehung gestützte Bedeutung; doch war auch er von der Annahme einer gleichmäßigen Dichtigkeit durch die gesamte flüssige Masse abgewichen. Gegen die Theorie von Laplace wurden gleich anfangs und später mehrfach Einwürfe erhoben, indessen entweder selbst keinen innern Halt hatten, von Nicht-Mathematikern (Naturphilosophen) herrührend, die wenig geeignet zu seyn scheinen, über eine so schwierige mathematische Theorie richtig zu urtheilen, wohl aber die Mathematik bei physikalischen Problemen zu verwerfen. Die Einwürfe aber von einiger Bedeutung wurden siegreich widerlegt (Petit). Auch Young's Angriff haben keine Bedeutung erlangt. Einen Einwurf zog eine scheinbare Erscheinung, die mit der Laplace'schen Theorie im Widerspruch stehen sollte; aber Poisson hat später die Uebereinstimmung dieser Erscheinung mit der Theorie von Laplace nachgewiesen. Ein zweiter Einwurf bezog sich darauf, daß Laplace nur anziehende Kräfte angenommen und keine Rücksicht auf die repulsive Kraft der Moleküle genommen habe; dieß scheint aber, unter der Voraussetzung, daß die anziehenden Kräfte noch immer über die abstossenden das Uebergewicht behaupten, kein eigentlicher Einwurf zu seyn, da er nur das Wirkungsgesetz der Moleculäre näher bestimmt, die Theorie selbst aber dadurch nicht geändert.

Desto mehr Aufsehen erregte die Arbeit von Poisson, in welcher der Laplace'schen Theorie der Einwurf gemacht wird, daß sie nicht vermögend sey, die Erscheinung

1) *Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu equilibrium* Göttingen 1830.

2) *Nouvelle théorie de l'action capillaire*, Paris 1831.

der Capillarität zu erklären, da sie von der Annahme gleichmäßigen Dichte der Flüssigkeit ausgehe; es sey zur Erklärung der Capillarerscheinungen nothwendig, Dichte der Flüssigkeit gegen den Umfang zu als ver-
rlich, gegen eine freie Oberfläche zu als rasch abneh-
l, gegen die Wände des Gefäßes zu im Allgemeinen
rasch wachsend anzunehmen. Diesen Schluss zog er
drei Betrachtungen. Aus der ersten sollte folgen, daß
Größe K in der Laplace'schen Theorie, welche da-
t als positiv betrachtet wird, im Gegentheil negativ
aus der zweiten, daß die Größe H in der Laplace'-
1 Theorie Null sey, woraus hervorgehen würde, daß
Theorie von Laplace die Capillarerscheinungen nicht
rklären vermöge; aus der dritten, daß das Wirkungs-
z zwischen den Moleculen der festen Wände und de-
der Flüssigkeit dasselbe sey wie das zwischen den Mo-
en der Flüssigkeit untereinander. Alleweil aber blieb
merkwürdig, ja so zu sagen verdächtig, daß Poisson
lie capillare Oberfläche und für den Randwinkel wie-
Gleichungen von derselben Form gefunden hat wie die
er Theorie von Laplace sind, wenn auch die Aus-
ke in bestimmten Integralen der besonderen beständi-
Größen in beiden Theorien andere sind. Die neue
rie scheint übrigens schon anfangs einen starken Misston
gt zu haben, indem sie einigen Physikern zu unerquick-
n Raisonnements [Z. B. Link], Arago sogar zu einem
n Ausspruch über sie Veranlassung gab; Nicht-Mathe-
er wie Parrot¹⁾ und Mile²⁾ begannen an der Zu-
gkeit der Analysis und Richtigkeit der mathematischen
itate bei physikalischen Problemen zu zweifeln, aber
neisten Mathematiker, die über diesen Gegenstand ge-
eben haben, scheinen die Richtigkeit der Einwürfe
sson's anerkannt zu haben, ohne daß sie dieselben
rig untersucht haben. Aber der neuen Theorie blieb
Hauptschwierigkeit, die sie nicht glücklich hinweg ge-

¹⁾ogg. Ann. Bd. 26 und 27.

²⁾ogg. Ann. Bd. 45.

räumt hat, die nämlich, daß das Princip der virtuellen Bewegungen die Laplace'sche Theorie bestätigt. Hier muß ich auf eine von der Petersburger Akademie gekrönte Abhandlung über die Theorie der Capillarerscheinungen von dem russischen Professor Davidow ¹⁾ aufmerksam machen, welche auf das Princip der virtuellen Bewegungen gegründet und von der Annahme einer raschen Dichtigkeitsänderung der Flüssigkeit gegen den Umfang zu ausgehend, das mit der Poisson'schen Theorie übereinstimmende Resultat liefert, daß eine Theorie der Capillarerscheinungen unmöglich sey, wenn man von den Dichtigkeitsänderungen an der freien Oberfläche abstrahirt. Aber diese Behauptung rührt von der Vernachlässigung eines Gliedes her, die gerade für den Fall einer constanten Dichtigkeit der Flüssigkeit nicht zulässig ist, wie später gezeigt werden wird, und ist darum falsch.

Während Beer ²⁾ nicht versuchte, an der Richtigkeit der Einwürfe Poisson's zu rütteln, sondern nur die Anwendbarkeit des Princip der virtuellen Bewegungen bei dieser Art physikalischer Probleme in Frage stellte, hatte Bède ³⁾ schon die Kühnheit diese Einwürfe anzugreifen, und er stellte sie als Folge einer Vernachlässigung von Gliedern in der Rechnung Poisson's dar. Indefs scheint hiermit die schwierige Frage nicht endgültig gelöst zu seyn, und dann ist dies auch gar nicht der Weg, auf dem solches geschehen könnte. Beer scheint, wenn ich ihn richtig verstanden habe, die virtuellen Momente der Molecularkräfte wie unendlich kleine Größen zweiter Ordnung betrachtet zu haben, und dabei hat ihn wahrscheinlich folgende Betrachtung geführt. Stellt man sich die Körper als aus kleinsten Theilchen Moleculen bestehend vor, die durch endliche, sehr kleine Zwischenräume von einander getrennt

1) *La théorie des phénomènes capillaires* — deutsch in Erman's Archiv Bd. 16.

2) Pogg. Ann. Bd. 96.

3) *Recherches sur la capillarité* in den *mém. couronnées de Brux.* 30. Bd.

sind, so werden bei der Ableitung der Variationsformel stillschweigend nur solche Verschiebungen eines Theilchens angenommen, welche nicht bloß gegen die Linieneinheit, sondern auch gegen die Entfernung zweier Nachbarmolecüle als verschwindend klein angesehen werden. Denkt man sich jetzt den Körper als eine stetige Masse, so wird die Entfernung zweier benachbarter Molecüle ein Differential erster, und deswegen die Variation des Ortes des Molecüles ein Differential zweiter Ordnung werden müssen. Deutlich hat sich Beer nicht ausgesprochen, die Stelle, welche mich zum Glauben verleitet hat, als sey Beer wirklich von der vorigen Betrachtung geleitet worden, ist folgende: »Wenn also Molecularkräfte thätig sind, so ist es im Allgemeinen durchaus nicht gestattet, das Zeichen δ durch eine Variation zu deuten, wodurch Theilchen der Flüssigkeit aus ihren Gleichgewichtslagen um Gröfsen verschoben werden, die mit der Entfernung zweier nächst an einander liegenden Theilchen in Vergleich treten.« Obgleich er sich die Körper als aus Molecülen bestehend denkt, so scheint es, als ob er hier die Entfernung zweier Flüssigkeitstheilchen als ein Differential betrachtet und seine frühere Hypothese über die Constitution der Körper mit der Annahme, die Körper seyen stetig, vertauscht habe. Es ist aber durchaus kein Grund vorhanden, die Variationen der Oerter der Molecüle als unendlich kleine Gröfsen zweiter Ordnung zu betrachten, weder unter dieser, noch jener Hypothese, und demnach ist auch dieser Versuch eine endgiltige Entscheidung herbeizuführen, als ein mißlungener zu betrachten.

Diefs ist der gegenwärtige Stand der Capillartheorie und in der That ist dieser kein erfreulicher. Das grofse Ansehen Poisson's als Mathematiker ist ohne Zweifel Ursache gewesen, dafs sich die Physiker so lange gescheut haben, die Richtigkeit seiner Einwürfe gegen die Laplace'sche Theorie direkt zu untersuchen. Zwar hat Minding ¹⁾ auf eine glückliche Art die Unrichtigkeit der zwei ersten Einwürfe bewiesen, aber er scheint nicht beachtet worden

1) Dove's Repertorium der Physik, Bd. 5.

zu seyn. Und in der That, prüft man die drei Einwürfe Poisson's genau, so wird man nicht umhin können mit Minding im Urtheile über ihre Unrichtigkeit übereinzustimmen. Wenn es nun aber auch keinem Zweifel mehr unterliegt, daß Poisson sich hier geirrt hat, so hat er sich doch um die Theorie selbst viele Verdienste erworben. Er hat nicht allein die Theorie in allen ihren Theilen vervollkommt und vermehrt und aus statischen Betrachtungen auf eine strenge, wenngleich weitläufige Art das Gesetz über die Beständigkeit des Randwinkels bewiesen, sondern er hat auch Irrthümer der ältern Theorie berichtigt. Er hat zuerst den von Laplace aufgestellten Ausdruck für den horizontalen Druck der Flüssigkeit auf eine verticale Ebene, auf dessen Unvollständigkeit schon Young aufmerksam gemacht und woraus er einen Einwurf gegen die Laplace'sche Theorie gezogen hatte, ergänzt, und hat ferner die Erscheinung der scheinbaren Veränderlichkeit des Randwinkels, wenn die Flüssigkeit das Ende des Haarröhrchens erreicht, welche Laplace als seiner Theorie widerstreitend angesehen hat, in Uebereinstimmung mit dieser Theorie gebracht.

Wir gehen nun zur Untersuchung der Einwürfe Poisson's über. Stelle $A O B$ Fig. 7 Taf. I die capillare Oberfläche und $O\varepsilon$ einen unendlich dünnen cylindrischen Kanal vor, dessen Projection auf eine Verticale h sey. Sey ferner ρ die Dichte der Flüssigkeit und $(\lambda \lambda')$ der größte und kleinste Krümmungshalbmesser der Oberfläche im Punkte O . Nach Poisson kann nur dann der Flüssigkeitskanal im Gleichgewichte seyn, wenn die Summe der auf ihn wirkenden Kräfte, auf die Einheit der Fläche bezogen, gleich Null ist. Diese Kräfte sind aber: die Molecularkraft: $K - \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'} \right)$, der Druck der Flüssigkeitssäule in ε : $g \rho h$, und vielleicht noch ein Oberflächen-
druck in O : P . Demnach muß nach Poisson seyn:

$$K - \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'} \right) + g \rho h + P = 0.$$

Daraus folgert Poisson, daß K , welches in der Theorie von Laplace als eine positive ungeheuer große, constante

achtet wird, auch negativ werden könne. Aber
 hung macht das Princip, worauf sie gegründet
 rnherein verdächtig, da sie, lauter Constante und
 einzige Veränderliche enthaltend, illusorisch wird.
 r That ist es zum Gleichgewichte der Flüssigkeits-
 em Kanale $O\varepsilon$ durchaus nicht erforderlich, daß
 : wirkenden Kräfte sich aufheben, sondern nur,
 lem in ε aufwärts wirkenden Gegendrucke das
 icht halten. Es kann demnach weder die Folge-
 ler ersten Betrachtung, noch die aus der zweiten,
) sey, als richtig anerkannt werden, da auch die
 trachtung auf dieselbe mangelhafte statische Be-
 gegründet ist wie die erste.

ommen zur dritten Betrachtung. Bezeichnet H'
 druck von derselben Form wie H ist, und be-
 H' auf das Verhältniß der Flüssigkeit zum Haar-
 Adhäsion) im Gegensatz zu H , welches die Co-
 Flüssigkeit bestimmt, bedeutet ferner c den Um-
 Haarröhrchens mit verticalen Wänden, so hat
 für das Gewicht A des vom Haarröhrchen geho-
 ssigkeitssäulchens folgenden Ausdruck aufgestellt:

$$A = c(2H' - H).$$

hat nun in seiner dritten Betrachtung für A einen
 usdruck:

$$A = cH$$

und wenn ich ihn recht verstanden habe, scheint
 ahnung folgende Idee zu Grunde zu liegen. So-
 laarröhrchen, so kann auch das der Wand des
 lens zunächst anliegende Flüssigkeitshäutchen von
 aber unmerklicher Dicke als Ursache der Erhe-
 r Flüssigkeitssäule betrachtet werden und heißt
 wicht dieser Säule, so gilt auch für A' die obere
 ir A , nur hat man darin für $H':H$ zu setzen.
 lgt $A' = cH$, und da A' von A nur um eine un-
 Gröfse, um das Gewicht des der Röhrchenwand
 n flüssigen Häutchens von unmerklicher Dicke,
 n ist, so ist auch $A = cH$. Daraus folgt nun,

dafs $H' = H$ ist, dafs also die Röhre in ihrer Wirkung auf das Flüssige nicht verschieden ist von der Flüssigkeit in ihrer Wirkung auf sich selbst, dafs man also Haarröhrchen und Flüssigkeit als wie eine und dieselbe Materie betrachten müsse. In diesem Falle hören aber alle Wirkungen der Capillarität auf.

Abgesehen davon, dafs die letzte Behauptung Poisson's an sich falsch ist und man dieselbe durchaus nicht gelten lassen könnte, wenn nicht der dritten Betrachtung der Beweis von $H = 0$ vorangegangen wäre, ist auch die Idee, welche Poisson hier geleitet hat, unrichtig. Denn gesetzt auch, das Haarröhrchen sey in seiner Wirkung vom Flüssigen nicht verschieden, so würde doch ein Aufsteigen der Flüssigkeit erfolgen, weil das Haarröhrchen ein starrer Körper ist. Deutlicher ist dies in der Gleichung ausgesprochen, welche das Princip der virtuellen Bewegungen aufstellt. Wenn nun das der Haarröhrchenwand zunächst anliegende Flüssigkeitshäutchen von unmerklicher Dicke als Ursache einer Erhebung einer Flüssigkeitssäule angesehen und hierbei z. B. die von Laplace aufgestellte Formel für Δ angewendet werden soll, so müßte man das Flüssigkeitshäutchen als starr betrachten können, wogegen aber die leichte Beweglichkeit der Flüssigkeitstheilchen streitet. Es darf daher Δ nicht gleich cH gesetzt werden, und somit hat auch dieser Einwurf seine Giltigkeit verloren.

Man darf daher bis jetzt jeden Versuch, in der von Laplace aufgestellten Theorie einen inneren Widerspruch zu entdecken, als misslungen betrachten. Aber die Hypothese einer gleichmäßigen Dichtigkeit durch die gesammte flüssige Masse ist nicht allein unserer jetzigen Vorstellung über den innern Zustand der Flüssigkeiten nicht mehr nicht conform, sondern es nöthigen uns sogar einige Erscheinungen dieselbe zu verlassen, insbesondere hat Brunner¹⁾ auf das Verhalten von Alkohol gegenüber Wasser aufmerksam gemacht, welches im directen Widerspruch mit der Formel $\Delta = c(2H' - H)$ steht.

1) Pogg. Ann. Bd. 70.

Die folgende Untersuchung über die Frage: Muß man Dichtigkeitsänderungen in der Flüssigkeit in die Theorie der Capillarererscheinungen einführen oder nicht? wird die Unzulässigkeit der Behauptung Dawidow's darthun, was aus den von Poisson aufgestellten Ausdrücken für die besonderen beständigen Größen wegen deren Undurchsichtigkeit nicht geschehen kann.

Wir wollen, da die Rechnung nicht viel complicirter wird, annehmen, im Haarröhrchen stehen zwei Flüssigkeiten übereinander; die obere habe die Dichtigkeit c , die untere die Dichte c' . Seyen ∂m und $\partial m'$ Massenelemente der oberen und unteren Flüssigkeit und ∂M und $\partial M'$ Massenelemente der Haarröhre und des großen Behälters $PQRS$ mit den constanten Dichten C und C' . Es mögen U und U' (Fig. 8 Taf. I) die obere und untere capillare Oberfläche im Haarröhrchen, O und O' die der oberen und unteren Flüssigkeit anliegenden Theile der Röhrenoberfläche, endlich U'' die im Vergleich zu U und U' sehr große freie Oberfläche der untern Flüssigkeit außerhalb des Haarröhrchens, welche im größten Theile ihrer Ausdehnung als wie eine horizontale Ebene betrachtet werden kann, und O'' die der Flüssigkeit anliegende Wandfläche des Behälters bedeuten. Während die Dichtigkeiten der Flüssigkeiten im Innern derselben constant sind, sollen sie gegen den Umfang zu als rasch veränderlich, in zum Umfang parallelen Schichten als überall gleich, und als Function der Länge der Normale n zum Umfang betrachtet und angenommen werden, daß die Dichtigkeitsänderungen nur Wirkungen der Molecularkräfte sind, und daß die Schwere keinen Einfluß darauf habe; $\Delta = \psi(n)$; und $\Delta' = \psi'(n)$ mögen das Gesetz der Dichtigkeitsänderungen für die obere und untere Flüssigkeit angeben, aber hierbei muß bemerkt werden, daß dieses Gesetz auch bei einer und derselben Flüssigkeit in der ganzen Ausdehnung des Umfanges derselben nicht dasselbe, sondern für die verschiedenen Oberflächen, je nachdem sie frei sind oder an eine starre Wand oder an die zweite Flüssigkeit gränzen, jedesmal ein anderes ist. So bestehen also unsere Flüssig-

keiten aus zwei Partien, einer, in welcher die Dichtigkeit constant ist und welche den größten Theil der flüssigen Masse begreift, und einer andern von unmerklicher Dicke und Masse, welche den Umfang der flüssigen Masse bildet und die vorige Partie der Flüssigkeit einhüllt, und in welcher die Dichtigkeit rasch veränderlich ist; wir wollen diese Partie das Flüssigkeitshäutchen nennen. Aber auch das Flüssigkeitshäutchen ist keine durchaus gleiche Masse, sondern muß als wie aus verschiedenen Stücken zusammengesetzt betrachtet werden, in deren jedem das Gesetz der Dichtigkeitsänderungen, weil von der Nachbarschaft bedingt, ein anderes ist, je nachdem nämlich das Flüssigkeitshäutchen eine freie Oberfläche darbietet, oder an einen starren oder flüssigen Körper gränzt. Es mögen nun V und V' die Volumina desjenigen Theiles der obern und untern Flüssigkeit bedeuten, dessen Dichtigkeit constant ist. Die Wirkung der Molecularkräfte soll nur in unmerklichen Entfernungen als merklich, in merklichen Entfernungen hingegen als verschwindend betrachtet werden. Es drücke:

$f(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der obern Flüssigkeit,

$f_1(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der untern Flüssigkeit,

$f_2(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der obern Flüssigkeit und denen der untern Flüssigkeit,

$f_3(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der obern Flüssigkeit und der Wand des Haarröhrchens,

$f_4(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der untern Flüssigkeit und der Wand des Haarröhrchens,

$f_5(r)$ das Gesetz der Molecularwirkung zwischen den Theilchen der untern Flüssigkeit und der Wand des Behälters

aus, und es sey ferner:

$$\begin{array}{ll}
 f(r) \cdot \partial r = - \partial \cdot \varphi(r) & f_3(r) \cdot \partial r = - \partial \cdot \varphi_3(r) \\
 f_1(r) \cdot \partial r = - \partial \cdot \varphi_1(r) & f_4(r) \cdot \partial r = - \partial \cdot \varphi_4(r) \\
 f_2(r) \cdot \partial r = - \partial \cdot \varphi_2(r) & f_5(r) \cdot \partial r = - \partial \cdot \varphi_5(r).
 \end{array}$$

Wirkt nun auſſer den Molecularkräften nur noch die Schwere auf die beiden Flüssigkeiten, ſo muß für den Fall des Gleichgewichtes der beiden Flüssigkeiten im Haarröhrchen und im Behälter folgender Ausdruck ein Maximum werden. [Man ſehe nach Gaußs ¹⁾ und Bertrand ²⁾].

$$\begin{aligned}
 W = & -g \int z \partial m - g \int z \partial m' + \frac{1}{2} \int \varphi(r) \cdot \partial m \cdot \partial m \\
 & + \frac{1}{2} \int \varphi_1(r) \cdot \partial m' \cdot \partial m' + \frac{1}{2} \int \varphi_2(r) \cdot \partial m \cdot \partial m' \\
 & + \int \varphi_3(r) \cdot \partial M \cdot \partial m + \int \varphi_4(r) \cdot \partial M \cdot \partial m' \\
 & + \int \varphi_5(r) \cdot \partial M' \cdot \partial m'.
 \end{aligned}$$

Als Z-Axe wurde die Richtung der Schwere, und als Ebene der [XY] eine beliebige horizontale Ebene angenommen, und zugleich ſoll hier noch bemerkt werden, daß diejenigen Integrale in dieſem Ausdrucke, welche Molecularwirkungen darſtellen, den Factor $\frac{1}{2}$ oder 1 haben, je nachdem die Körpermolecüle, deren Wirkungen aufeinander ſie ausdrücken, beide den Flüssigkeiten, oder die einen einer Flüssigkeit und die andern einem ſtarren Körper angehören. Hierauf iſt die Behauptung gegründet, daß Capillarerscheinungen ſich auch dann darbieten müſſen, wenn die Materie des Haarröhrchens genau dieſelbe wäre wie die der Flüssigkeit. Die nächſte Aufgabe iſt nun die der Auswerthung der beſtimmten vielfachen Integrale. Hierbei wird vorausgeſetzt, daß das Haarröhrchen und der Behälter keine ſcharfen Kanten und Spitzen darbieten, und daß ihre Krümmungen ſtets von der Art ſind, daß man ein Oberflächenelement derſelben von der Ausdehnung des Halbmessers der Wirkungssphäre der Molecüle als eben betrachten kann. Die beiden erſten, von der Schwere abhängigen, Integrale, in denen ſich

1) „*Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu equilibrium*“
Göttingen 1830.

2) *Mém. sur la théorie des phénomènes capillaires*, in Liouville Journ.
für 1848,

die Integrationen über die gesammten Massen der beiden Flüssigkeiten erstrecken, bestimmen die Höhe des Schwerpunktes der beiden Flüssigkeiten über oder unter der zur (XY) angenommenen Horizontalebene. In beiden können diejenigen Glieder, die sich auf die Flüssigkeitshäutchen beziehen, als unmerkliche Größen vernachlässigt werden, und die Integrationen dürfen sich daher, ohne die Genauigkeit der Rechnung zu beeinträchtigen, auf diejenigen Theile der beiden Flüssigkeiten erstrecken, in denen die Dichtigkeit constant ist. Bedeuten daher ∂V und $\partial V'$ zwei Raumelemente, die der obern und untern Flüssigkeit angehören, so kann man für: $-g \int z \partial m - g \int z \partial m'$ folgende andere Integrale substituiren:

$$-g c \int z \partial V - g c' \int z \partial V'$$

und hier erstrecken sich die Integrationen über die früher mit V und V' bezeichneten Räume.

Bei den drei letzten Integralen im Ausdrucke W' in denen sich die Integrationen über die starren Wände und die ihnen anliegenden Flüssigkeitshäutchen erstrecken, geschieht die Auswerthung auf eine und dieselbe Art. Sey AB (Fig. 9 Taf. I) eine starre Wand, C ein Element des Flüssigkeitshäutchens mit der Dichtigkeit $\psi(n)$, $CD = n$ seine Entfernung von der Wand AB , und CE der Radius der Wirkungssphäre zwischen den Theilchen der Wand und denen der Flüssigkeit. Der Gang der Rechnung ist nun etwa folgender: Man bestimme zuerst die Wirkung der Wand auf ein Flüssigkeitstheilchen C , und dehne hierauf, um die Integralwirkung der Wand auf das Flüssigkeitshäutchen zu erhalten, die Integration über das gesammte der Wand anliegende Flüssigkeitshäutchen aus. Die Resultate der Rechnung sind folgende. Setzt man:

$$\int_r^\infty \varphi_3(r) \cdot r^2 \cdot \partial r = \psi_3(r) \quad \int_r^\infty \frac{\psi_3(r)}{r^2} \cdot \partial r = X_3(r)$$

$$2\pi C \int_0^\infty X_3(n) \cdot \psi(n) \cdot n \cdot \partial n = b_3$$

$$\int_r^\infty \varphi_4(r) \cdot r^2 \cdot \partial r = \psi_4(r) \quad \int_r^\infty \frac{\psi_4(r)}{r^2} \cdot \partial r = X_4(r)$$

$$2\pi C \int_0^\infty X_4(n) \cdot \psi'(n) \cdot n \cdot \partial n = b_4$$

$$\int_r^\infty \varphi_5(r) \cdot r^2 \cdot \partial r = \psi_5(r) \quad \int_r^\infty \frac{\psi_5(r)}{r^2} \cdot \partial r = X_5(r)$$

$$2\pi C' \int_0^\infty X_5(n) \cdot \psi'(n) \cdot n \cdot \partial n = b_5$$

so ist:

$$\int \varphi_3(r) \cdot \partial M \cdot \partial m = b_3 O$$

$$\int \varphi_4(r) \cdot \partial M \cdot \partial m' = b_4 O'$$

$$\int \varphi_5(r) \cdot \partial M' \cdot \partial m' = b_5 O''.$$

Hier und in den folgenden Rechnungen werden Glieder vernachlässigt, welche sich auf die Grenzen der U - und O -Flächen beziehen, und welche als unmerkliche Größen von der Ordnung des Halbmessers der Molecularwirkungssphäre betrachtet werden.

Wir gehen zur Auswerthung des Integrals $\frac{1}{2} \int \varphi_2(r) \cdot \partial m \cdot \partial m'$ über, in welchem sich die Integration über die der capillaren Oberfläche U' angränzenden Theilchen der beiden Flüssigkeiten erstreckt. Die Dichtigkeit ist in einer und derselben zur U' -Fläche parallelen Schicht überall gleich und ändert sich nur von Schicht zu Schicht und von Flüssigkeit zu Flüssigkeit. Der Gang der Rechnung ist etwa folgender: Stellen AB (Fig. 10 Taf. I) ein Stück der U' -Fläche, CD und cd Elemente zweier zur AB parallelen und um n und n' von ihr abstehender Schichten der beiden Flüssigkeiten vor. Man berechne nun zuerst die Wirkung z. B. von CD auf

ein Element der Schichte cd und dehne hierauf die Integration über alle Schichten der obern und alle Elemente der untern Flüssigkeit aus. Setzt man:

$$\int_0^\infty \varphi_2(r) \cdot r \cdot dr = F_2(r), \quad \pi \int_0^\infty \int_0^\infty F_2(n+n') \cdot \psi(n) \cdot \psi'(n') \cdot dn \cdot dn'$$

so ist:

$$\frac{1}{2} \int \varphi_2(r) \cdot dm \cdot dm' = b_2 \cdot U.$$

Bei den noch übrigen Integralen $\frac{1}{2} \int \varphi(r) \cdot dm \cdot dm'$ und $\frac{1}{2} \int \varphi_1(r) \cdot dm' \cdot dm'$, in denen sich die Integrationen über die gesammte Masse der beiden Flüssigkeiten erstrecken, die Auswerthung gleichfalls auf eine und dieselbe Art. Bei wollen wir jedes Integral in zwei Theile theilen, von denen sich der eine auf den Theil der Flüssigkeiten von constanten Dichte, der andere auf das Flüssigkeitshäutchen bezieht.

Setzt man:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \varphi(r) \cdot r \cdot dr &= F(r) & \int_0^\infty F(r) \cdot dr &= h \\ \int_0^\infty \varphi_1(r) \cdot r \cdot dr &= F'(r) & \int_0^\infty F'(r) \cdot dr &= h', \end{aligned}$$

so sind die Werthe der ersten Theile unserer Integrale

$$2\pi c^2 h V \text{ und } 2\pi c'^2 h' V'.$$

Obgleich wir die Dicke des Flüssigkeitshäutchens unmerklich bezeichnet haben, so mag dieselbe doch größer als der Radius der Wirkungssphäre der Moleküle seyn; wir wollen sie mit δ bezeichnen. Stelle AB (Taf. I) ein Oberflächenelement der Flüssigkeit, C ein Element des Flüssigkeitshäutchens, dessen Entfernung von AB gleich n sey, $FGHI$ die Wirkungssphäre der Moleküle, und HJ eine zu AB parallele Schicht der Flüssigkeit, deren Abstand von AB $(n - \varepsilon)$ und deren Dichte Function von $(n - \varepsilon)$ ist. Setzt man allgemein:

$$(r) \cdot r \cdot \partial r = F(\varepsilon), \quad \int_0^\infty \varphi_1(r) \cdot r \cdot \partial r = F(r)$$

$$\psi(n+\varepsilon) \cdot \partial \varepsilon + \int_0^n F(\varepsilon) \cdot \psi(n-\varepsilon) \cdot \partial \varepsilon = 2\pi G(n)$$

$$\pi \int_0^\delta G(n) \cdot \psi(n) \cdot \partial n = a$$

$$\psi'(n+\varepsilon) \cdot \partial \varepsilon + \int_0^n F'(\varepsilon) \cdot \psi'(n-\varepsilon) \cdot \partial \varepsilon = 2\pi G'(n)$$

$$\pi \int_0^\delta G'(n) \cdot \psi'(n) \cdot \partial n = b,$$

die Werte von a und b für die verschiedenen Flüssigkeitshäutchen:

in der obern Flüssigkeit für: $U : a$

„ „ „ „ $U' : a'$

„ „ „ „ $O : a''$

„ untern „ „ $U'' : b$

„ „ „ „ $U' : b'$

„ „ „ „ $O' : b''$

„ „ „ „ $O'' : b'''$

Werthe der zweiten Theile unserer Integrale

obere Flüssigkeit: $a U + a' U' + a'' O$

untere „ „ $b U'' + b' U' + b'' O' + b''' O''$.

Ertheilung der Integrale giebt demnach folgenden W :

$$\begin{aligned} \partial V = g c' \int s \partial V' + 2\pi c^2 h V + 2\pi c'^2 h' V' + a U \\ + [b_1 + a''] O + [b_2 + b'''] O'' \\ + [b_3 + b'''] O''. \end{aligned}$$

Ausdruck wollen wir indess noch so gestalten, so oft V und V' vorkommen; dies geschieht durch Einsetzung von V und V' mittelst der folgenden zwei Ausdrücke für die Massen der Flüssigkeiten M und M' :

für die obere Flüssigkeit:

$$M = Vc + U \int_{\sigma} \psi(n) \cdot \partial n + U' \int_{\sigma} \psi'(n) \cdot \partial n + O \int_{\sigma} \psi(n)$$

für die untere Flüssigkeit:

$$M' = V'c' + U' \int_{\sigma} \psi'(n) \cdot \partial n + U'' \int_{\sigma} \psi'(n) \cdot \partial n + O' \int_{\sigma} \psi'(n) \\ + O'' \int_{\sigma} \psi'(n)$$

Das Resultat der Elimination ist:

$$W - 2\pi c h M - 2\pi c' h' M' = -g c \int_{\sigma} z \partial V - g c' \int_{\sigma} z \partial V \\ + U \left[a - 2\pi c h \int_{\sigma} \psi(n) \cdot \partial n \right] \\ + U' \left[a' + b' + b_s - 2\pi c h \int_{\sigma} \psi(n) \cdot \partial n - 2\pi c' h' \int_{\sigma} \psi'(n) \cdot \partial n \right] \\ + U'' \left[b - 2\pi c' h' \int_{\sigma} \psi'(n) \cdot \partial n \right] + O \left[a'' + b_s - 2\pi c h \int_{\sigma} \psi(n) \cdot \partial n \right] \\ + O' \left[b'' + b_s - 2\pi c' h' \int_{\sigma} \psi'(n) \cdot \partial n \right] + \\ + O'' \left[b''' + b_s - 2\pi c' h' \int_{\sigma} \psi'(n) \cdot \partial n \right]$$

In diesem Ausdrucke dürfen die Integralglieder die Integrale unmerkliche Größen von der Ordnung Radius der Molecularwirkungssphäre sind, nicht vernachlässigt werden, da sie h und h' zu Factoren haben wie Größen von der Ordnung

$$\frac{1}{\text{Radius der Molecularwirkungssphäre}}$$

betrachtet werden müssen.

Die Bedingung für das Gleichgewicht der beiden Flüssigkeiten ist uns in Gestalt eines schwierigen Problems

welches in die Variationsrechnung gehen nämlich die Coëfficienten von $[U]$ nach mit: H, H', H'' , und die von $[V]$, und mit θ folgenden Ausdruck:

$$g c \int s \partial V - g c' \int s \partial V' + H U + H' U' + \\ + F O -$$

für den Fall des Gleichgewichtes $\delta \theta$ sind noch zwei Bedingungen analytisch, nämlich, daß bei einer jeden Variation $\delta \theta$ bleiben. Bei dem Geschäfte der Variation wollen wir einer kurzen und eleganten Methode bedienen, die Bertrand herrührt und in Folgendem besteht.

Man kann sich die Variation der U -Flächen als aus zwei bestehend denken, einen, der sich auf die nahezu parallele Verschiebung der Oberflächenelemente, und andern, der sich auf den Umfang der Oberflächen

Sey ε eine zu sich parallele Verschiebung eines Oberflächenelementes in der Richtung seiner Normale. Die Änderung sich von einem Oberflächenelement zum andern. $\partial \omega$ das Oberflächenelement und (R, R') sein größtkleinster Krümmungsradius heißen: alsdann ist

$$\delta \partial \omega = - \varepsilon \partial \omega \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right].$$

Sei nun OO' (Fig. 12 Taf. I) eine U -Fläche, welche b verschoben wurde, und $Oa = \nu$ eine unendlich Linie vor, welche, in der starren Wand liegend und steht auf das Element des Umfanges der Schnittlinie P in Wand und Flüssigkeit aufstehend, die Änderung des der Flüssigkeit an der Wand bestimmt. Heiße der Randwinkel Oao in irgend einem Punkte der Linie ω , und ein Element der Schnittlinie ∂P . Als ist der zweite Theil unserer Variation, der sich auf den Umfang der P -Linie bezieht:

$$\int \cos \omega . \nu . \partial P.$$

Bezeichnet man nun:

die den U, U', U'' zugehörigen ε mit $\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon''$

» » » » größten und kleinsten Krümmungsradien mit $[R, R_1], [R', R'_1], [R'', R''_1]$,

ferner die den von den U, U', U'' mit den Wänden gebildeten Schnittlinien zugehörigen:

ν mit ν, ν', ν'', ν'''

P » P, P', P'', P'''

ω » $\omega, \omega', \omega'', \omega'''$;

so findet man ohne Mühe:

$$\delta U = - \int \varepsilon \partial U \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right] + \int \cos \omega \cdot \nu \partial P$$

$$\delta U' = - \int \varepsilon' \partial U' \left[\frac{1}{R'} + \frac{1}{R'_1} \right] + \int \cos \omega' \cdot \nu' \partial P'$$

$$\delta U'' = - \int \varepsilon'' \partial U'' \left[\frac{1}{R''} + \frac{1}{R''_1} \right] + \int \cos \omega'' \cdot \nu'' \partial P'' + \\ + \int \cos \omega''' \cdot \nu''' \partial P''.$$

In diesen Gleichungen erstrecken sich die Integrationen in den negativen Ausdrücken über die entsprechenden U -Flächen, in den positiven über die Umfänge der entsprechenden Schnittlinien.

Auf eine ebenso leichte Art findet man:

$$\delta O = \int \nu \cdot \partial P - \int \nu' \cdot \partial P'$$

$$\delta O' = \int \nu' \partial P' + \int \nu'' \partial P''$$

$$\delta O'' = \int \nu'' \cdot \partial P''.$$

Die von der Schwere abhängigen Integrale in dem Ausdrucke für θ erleiden eine Veränderung in Folge der Variation der U -Flächen, und bezeichnen Z, Z', Z'' die verticalen Ordinaten von Punkten, die der Reihe nach in den U -, U' -, U'' -Flächen liegen, so sind die Variationen der von der Schwere abhängigen Integrale:

$$g c \int Z \cdot \varepsilon \cdot \partial U + g (c' - c) \int Z' \cdot \varepsilon' \cdot \partial U' + g c' \int Z'' \cdot \varepsilon'' \cdot \partial U''.$$

ch ist:

$$\begin{aligned}
 & + \int \varepsilon \partial U \left[-H \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} \right) + g c Z \right] + \\
 & - \int \varepsilon' \partial U' \left[-H' \left(\frac{1}{R'} + \frac{1}{R'_1} \right) + g (c' - c) Z' \right] + \\
 & - \int \varepsilon'' \partial U'' \left[-H'' \left(\frac{1}{R''} + \frac{1}{R''_1} \right) + g c' Z'' \right] + \\
 & - \int \nu \partial P (F + H \cos \omega) + \int \nu' \partial P' [F' - F + H' \cos \omega'] + \\
 & - \int \nu'' \partial P'' [F'' + H'' \cos \omega''] + \int \nu''' \partial P''' [F''' + H''' \cos \omega'''].
 \end{aligned}$$

hierzu folgende zwei Gleichungen

$$\begin{aligned}
 \int \varepsilon \partial U - \int \varepsilon' \partial U' &= 0 & \text{Factor } \lambda \\
 \int \varepsilon' \partial U' + \int \varepsilon'' \partial U'' &= 0 & \text{" } \lambda'
 \end{aligned}$$

constanten (λ, λ') multiplicirt, addirt, welche die
 enthalten, dafs bei einer Variation die Massen
 gkeiten, oder mit Vernachlässigung unmerklicher
 e Volumina V und V' constant bleiben, so kann
 m neuen Ausdrücke für $\delta \theta$ alle ε und ν als will-
 trachten, und die Gleichung $\delta \theta = 0$ kann nur so
 den, dafs folgende Gleichungen bestehen:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{1}{R_1} \right) + g c Z &= \lambda & F + H \cos \omega &= 0 \\
 \left(\frac{1}{R'_1} \right) + g (c' - c) Z' &= \lambda' - \lambda & F' - F + H' \cos \omega' &= 0 \\
 \left(\frac{1}{R''_1} \right) + g c' Z'' &= \lambda' & F'' + H'' \cos \omega'' &= 0 \\
 & & F''' + H''' \cos \omega''' &= 0
 \end{aligned}$$

man die Lage der (XV) so, dafs sie in das obere
 r Flüssigkeit ausserhalb des Haarröhrchens fällt,
 0. Diese sind die Gleichungen für die capillaren
 a und für die beständigen Randwinkel, und sie
 er Form nach genau überein mit denen in der
théorie etc.. Für den Fall einer einzigen Flüs-
 Haarröhrchen, deren Dichte c ist, wird die capil-
 iche, wenn ihre verticalen Ordinaten vom Niveau

der Flüssigkeit außerhalb des Haarröhrchens an gezählt werden, durch folgende Gleichung bestimmt:

$$H\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right) + g c Z = 0$$

und hier ist H folgender Ausdruck:

$$H = \pi \int_0^\delta \psi(n) \cdot \partial n \left[\int_0^\infty F \varepsilon \cdot \partial \varepsilon (\psi(n + \varepsilon) - 2c) + \right. \\ \left. + \int_0^n F(\varepsilon) \cdot \psi(n - \varepsilon) \cdot \partial \varepsilon \right]$$

welcher für den Fall einer constanten Dichte durch die ganze Masse der Flüssigkeit in folgenden übergeht:

$$H = -\pi c^2 \int_0^\infty d n \int_n^\infty F \varepsilon \cdot \partial \varepsilon.$$

Dawidow hat für die obere Gränze n im zweiten Integrale in dem Ausdrucke für H , die Gränze ∞ substituirt, so Glieder vernachlässigend, die sich auf die äußerste Schicht des Flüssigkeitshäutchens beziehen. Aber wenn diese Vernachlässigung auch unter der Hypothese einer raschen Dichtigkeitsabnahme gegen die freie Oberfläche zu erlaubt ist, so ist sie es nicht mehr unter der Annahme einer gleichmäßigen Dichte der Flüssigkeit und Dawidow hat Unrecht, wenn er behauptet, daß für den Fall einer gleichmäßigen Dichte der Flüssigkeit durch ihre ganze Masse $H = 0$ sey, und daß es unter dieser Annahme alsdann keine Theorie der Capillarerscheinungen gebe.

In dieser kleinen Untersuchung soll gezeigt werden, auf welche kurze und elegante Weise, im Gegensatze zu den weitläufigen Rechnungen Poisson's, mittelst des Principes der virtuellen Bewegungen die Aufgabe über die Größe des Horizontaldrucks einer Flüssigkeit auf eine verticale Ebene gelöst wird.

Wir denken uns die zwischen den beiden unendlich langen, parallelen Ebenen über das äußere Niveau der Flüssig-

Behälter aufstehende Flüssigkeitssäule $ABCD$ (Fig. 13) samt den beiden Ebenen CE und DF aus der er herausgehoben und auf einen horizontalen Boden so, daß in der gegenseitigen Lage der Ebenen und der Flüssigkeit sich nichts ändert. Die Wände DF seyen wieder vertical und CE absolut unbedeutend, aber könne in einer horizontalen zu den Ebenen rechtlichen Richtung hin- und hergeschoben werden, zugleich als die X -Axe eines rechtwinkligen Coördinaten systems annehmen. Die verticale OY bilde die Y -Axe. Flüssigkeit übt nun einen Druck oder Zug auf die Ebene DF aus, welchem für die Einheit der Länge der unendlichen Ebene DF durch eine Kraft P das Gleichgewicht gehalten wird. Eine zweite horizontale Ordinate, mit der Länge der Ebenen, braucht hier nicht benutzt zu werden.

Bei einer Variation wird die Wand DF auf OX verschoben und die Flüssigkeit ändert ihren Stand. Wir nehmen an, bei einer Variation, die wir vornehmen, ändert sich: $AC = k'$ und $BD = k$. Es sey $OC = X_1$, ϕ , und ω der Randwinkel zwischen der Flüssigkeit und der starren Wand DF . Die Coordinaten einer Punktoperfläche seyen XY , und hierbei soll angenommen werden, daß X als Function von Y betrachtet und vom Niveau der Flüssigkeit im Behälter ausgezählt wird; für den Fall des Gleichgewichtes der Flüssigkeit gegen die Wand DF muß:

$$\delta\theta = gc\delta\left[\int Y\delta V\right] + H\delta U + P.\delta X_0 = 0$$

haben die Größen: g, c, V, H, U dieselbe Bedeutung wie in der vorigen Rechnung. Die Gleichung, die Bedingung enthält, daß bei einer Variation die Flüssigkeitsmasse constant bleibe, braucht hier nicht berücksichtigt zu werden, da die Constante, womit dieselbe multipliziert $\delta\theta$ addirt werden sollte, in unserm Falle, da nämlich Y gleichsam vom Niveau der Flüssigkeit im Behälter aus gerechnet wird, gleich Null ist. Das nächste Geschäft

ist das der Bestimmung der Variationsausdrücke. Es ist nun:

$$\delta \left[\int Y \partial V \right] = \frac{k^2}{2} \delta X_0 - \int_{X_1}^{X_0} Y \cdot dY \cdot \delta X$$

$$\delta U = \delta \left[\int_{X_1}^{X_0} V [dX^2 + dY^2] \right] = \frac{dX \cdot \delta X}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \Big|_{X_1}^{X_0} -$$

$$- \int_{X_0}^{X_1} D_Y \left[\frac{dX}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \right] \cdot dY \cdot \delta X$$

wobei zu bemerken ist, dafs

$$\frac{dX \cdot \delta X}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \Big|_{X_1}^{X_0} = \sin \omega \cdot \delta X_0$$

ist. Demnach ist

$$\delta \theta = \left[P + \frac{g^c}{2} k^2 + H \sin \omega \right] \delta X_0 -$$

$$- \int \left\{ D_Y \left[\frac{dX}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \right] \cdot H + g^c Y \right\} \cdot \delta X \cdot dY = 0$$

und $\delta \theta = 0$ wird nur dann erfüllt, wenn folgende Gleichungen bestehen:

$$P + \frac{g^c}{2} k^2 + H \sin \omega = 0$$

$$H D_Y \left[\frac{dX}{\sqrt{dX^2 + dY^2}} \right] + g^c Y = 0.$$

Die zweite Gleichung von diesen ist die bekannte für die capillare Oberfläche. Die erste bestimmt die Wirkung der Flüssigkeit auf die Ebene DF . Die Gröfse $H \sin \omega$ ist die Correction, welche Poisson an dem von Laplace für P aufgestellten Ausdruck

$$P + \frac{g^c}{2} k^2 = 0$$

angebracht hat.

*er den Antheil der Capillarität an den
ungen der Ausbreitung der Flüssigkeiten;
von Paul du Bois-Reymond.*

Namen: Erscheinungen der Ausbreitung bezeichnet eine ganze Klasse interessanter Bewegungen an der Oberfläche von Flüssigkeiten, bis jetzt noch in keiner der bekannten physikalischen Theorien vollständig unterzubringen vermocht hat.

Rede stehenden Erscheinungen, wie sie sich ohne alle Zuthat dem Blicke darbieten, lassen sich beweisen. Ein Theil des freien Oberflächengebietes der Flüssigkeit A sey bedeckt von einer dünneren oder anderen Flüssigkeit B. Diese andere Flüssigkeit ist eine von der ersten durchaus verschiedene sey. Sie kann aber auch ein Gemenge eines anderen Stoffes mit der Flüssigkeit A seyn, wie sich dies z. B. bildet, wenn man gewisse Flüssigkeiten auf die Oberfläche anderer Flüssigkeiten niedersinken. Sie kann endlich eine höher erwärmten Schicht der Flüssigkeit A bedecken. In allen diesen Fällen bemerkt man sehr häufig unregelmäßige Bewegungen an der Oberfläche von A und darunter, welche erkennen lassen, daß die deckende Flüssigkeit aus irgend einem noch nicht bekannten Grunde das bedeckte Gebiet nach allen Richtungen hin zu erweitern sucht, und die bedeckte Flüssigkeit, wo sie damit in Berührung steht, centrifugal mit sich fortreißt. Der Ausdruck ist also als ob in der bedeckenden Flüssigkeit eine ausbreitende Kraft ihren Sitz hätte, die sie auseinanderreißt. Diese Ansicht, daß wirklich eine solche Kraft existirt, haben auch ihre Vertreter gehabt (Fusinieri, Franklin). Die entgegengesetzte Ansicht, welche in dem Phänomen eine Aeufserung capillarer Anziehung oder etwas dergleichen erblicken will, ist ebenfalls ausgesprochen, und ist gleichzeitig von zwei Physikern, Hrn. van der

Mensbrugghe ¹⁾ und Hrn. Lüdte ²⁾, von Neuem auf den Schild erhoben worden.

Ich habe in einer im CIV. Bande dieser Annalen veröffentlichten Arbeit über den nämlichen Gegenstand mich nach mehrjährigen Forschungen schliesslich für eine zwischen jenen beiden extremen Ansichten die Mitte haltende Vorstellungsweise erklärt, nach welcher die Erscheinungen der Ausbreitung theils bloße Capillaritätsphänomene sind, theils aber wirklich Aetfserungen noch nicht bekannter Kräfte, die in hinreichend dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten ihren Sitz haben. Es sey mir vergönnt, hier die Ueberlegungen, die mich zu dieser Vorstellungsweise nöthigten, etwas eingehender darzulegen, als am angeführten Orte geschah, wo es mir hauptsächlich auf Mittheilung meiner experimentellen Ergebnisse und möglichst objective Darstellung der daraus entspringenden Consequenzen ankam.

Ich beginne mit der Angabe der Bedingungen für das Gleichgewicht eines Tropfens einer Flüssigkeit 1, der auf der Oberfläche einer Flüssigkeit 2 schwimmen soll. Man hat dabei drei Flächen zu unterscheiden: die freie Fläche der Flüssigkeit 2, die freie Fläche des schwimmenden Tropfens der Flüssigkeit 1, und die Fläche, welche die Flüssigkeit des Tropfens von der unteren Flüssigkeit trennt.

§. 1. Die Meridiancurve eines schwimmenden Tropfens kann im Gleichgewicht keinen Wendepunkt haben.

Zunächst können wir den Nachweis führen, daß, den Tropfen als Rotationskörper gedacht, die Meridiancurve weder seiner freien noch seiner unteren Fläche einen Wendepunkt haben kann.

Wir legen durch die Flüssigkeit des Tropfens einen unendlich dünnen Kanal der zwei Punkte seiner freien Ober-

1) *Sur la tension superficielle des liquides etc. par G. van der Mensbrugghe. Bruxelles 1869, I. M. Hayez, Imprimeur de l'Académie Royale de Belgique.*

2) Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander. Diese Annalen Bd. 137, S. 362.

fläche verbindet, den höchsten Punkt p_0 des Tropfens und einen Punkt p unmittelbar über dem Parallelkreis, in welchem die als vorhanden angenommenen Wendepunkte der Meridiancurven liegen.

Im Kanal wirken dann folgende Kräfte, deren Summe Null seyn muß, und die wir gleich so verzeichnen, daß wir sie unter Fortlassung von K mit dem Querschnitt des Kanals dividiren. 1) Das Gewicht $g\rho_1 z$, wo ρ_1 die Dichtigkeit der Flüssigkeit 1 und z die Höhendifferenz der Punkte p_0 und p ; 2) der Druck $\frac{H}{R_0}$ (H ist die bekannte Laplace'sche Constante, welche die Anziehung bedeutet eines flüssigen Meniscus von der Krümmung 1 gegen einen senkrecht auf seinen dünnsten Theil und seine ebene Begränzung errichteten unendlich dünnen Cylinder, diese Anziehung dividirt durch den Querschnitt des Cylinders, R_0 ist der Krümmungshalbmesser des Tropfens im Punkte p_0); 3) $-\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_2}+\frac{1}{R_1}\right)$ wo R_1 und R_2 die Krümmungshalbmesser in p bedeuten, die positiv zu rechnen sind, wenn sie in die Flüssigkeit hineingerichtet sind, sonst negativ. Damit die Summe der aufgezählten Kräfte Null sey, muß $\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$ mit z stets wachsen. Diefes ist aber unter der Voraussetzung eines Wendepunkts nicht der Fall. Es sey R_1 der Krümmungshalbmesser der Meridiancurve. Diese wird im Wendepunkt negativ, und über den Wendepunkt hinaus nimmt der negative Werth von $\frac{1}{R_1}$ jedenfalls zunächst zu. Ferner ist dann:

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{x} \frac{\frac{dx}{ds}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dx}{ds}\right)^2}} = \frac{1}{x} \sin(ds, x),$$

wo x die horizontale Entfernung von p_0 und p , und ds das bei p beginnende dem Rande des Tropfens zugekehrte Bogenelement der Meridiancurve. Von p an nimmt neben $\frac{1}{x}$ auch $\sin(ds, x)$ ab, mithin auch $\frac{1}{R_2}$. Ein Wendepunkt in

der Meridiancurve der freien Fläche des Tropfens kann also nicht bestehen, da die Gröfse $\frac{H}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ abnimmt, sobald man den Punkt p den Wendepunkt passiren läfst.

Für die untere Fläche des Tropfens ist der Beweis ganz ähnlich. Wir legen einen Kanal durch den Tropfen, der den untersten Punkt p'_0 desselben verbindet mit einem anderen Punkte p' seiner unteren Fläche. Diesen zweiten Punkt p' denken wir uns unmittelbar unter dem Parallelkreis gelegen, in dem die supponirten Wendepunkte liegen. Dann verbinden wir die Punkte p'_0 und p' noch durch einen Kanal, der durch die Flüssigkeit aufserhalb des Tropfens verläuft. In dem so entstandenen *geschlossenen* Kanal soll Gleichgewicht herrschen. Bei der Summation der Kräfte rechnen wir diejenigen positiv, die im Sinne p'_0 , p' im Innern des Tropfens wirken, und führen noch folgende Bezeichnungen ein. Wir bezeichnen mit H_{11} die vorher mit H bezeichnete Constante der Flüssigkeit 1, mit ϱ_2 , H_{22} Dichtigkeit und Constante der Flüssigkeit 2, mit H_{12} die Constante der Flüssigkeit 1 gegen 2 oder 2 gegen 1 (d. i. die Anziehung des mit 1 oder 2 gefüllten Meniscus gegen 2 oder 1) und setzen endlich:

$$B_{12} = H_{11} + H_{22} - 2H_{12}.$$

Dann ist die Summe der im Kanal wirkenden Kräfte

$$(\varrho_2 - \varrho_1) z + \frac{B_{12}}{R'_0} - \frac{B_{12}}{2} \left(\frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} \right),$$

z die Höhendifferenz von p' und p'_0 , R'_0 der Krümmungshalbmesser bei p'_0 , R'_1 , R'_2 die Krümmungshalbmesser bei p' . Weil der Tropfen schwimmen soll, muß angenommen werden $\varrho_2 - \varrho_1 > 0$. Soll ferner der Tropfen in p'_0 convex gegen die Flüssigkeit 2 seyn, so muß auch seyn

$$B_{12} > 0.$$

Hiernach ist der Nachweis der Unmöglichkeit eines Wendepunkts in der Meridiancurve der unteren Tropfenfläche genau derselbe wie oben, so daß ich ihn nicht wiederhole.

Somit steht also fest, daß alle Meridiancurven des schwimmenden Tropfens ohne Wendepunkt sind. Nehmen

sehen Masse klein und gegeben an, so folgt, daß der horizontale Durchmesser um so größer ist, je kleiner der Winkel unter dem die obere und die untere Tropfenfläche sich

Verschwindet dieser Winkel, so wird der Durchmesser des Tropfens unendlich groß, der Tropfen breitet sich aus. Es liefert uns also diese Ueberlegung die Bedingung, unter welcher Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche stattfindet: Der in Rede stehende Randwinkel muß Null seyn. Die Theorie setzt uns aber ferner in Stand auch die Bedingung, unter welcher der Randwinkel verschwindet, zu formuliren, und da überhaupt vom Randwinkel die Gestalt des Tropfens wesentlich abhängt, so werde ich mich der Vollständigkeit wegen mittheilen, was aus der Theorie über ihn geschlossen werden kann.

Der Neumann'sche Satz von den Randwinkeln dreier aneinanderstossenden Flüssigkeiten und Folgerungen daraus.

Wir werden zunächst der Symmetrie halber annehmen, daß wir es mit drei Flüssigkeiten 1, 2, 3 zu thun, deren Grenzflächen in einer Curve aneinanderstossen. Diese Grenzflächen, die wir mit O_{12} , O_{13} , O_{23} bezeichnen, bilden drei Randwinkel ω_1 , ω_2 , ω_3 , und zwar sey ω_1 der Winkel zwischen den Flächen O_{12} und O_{13} , die die Flüssigkeit 1 einschließen, und ω_2 der Winkel zwischen den Flächen O_{12} und O_{23} , die die Flüssigkeit 2 einschließen. Hierzu Fig. 14

stellt die einen senkrecht auf ihre gemeinsame Durchschnitlinie durch die Flächen O_{12} , O_{13} , O_{23} geführten Querschnitt vor. Den Zusammenhang der Winkel ω_1 , ω_2 , ω_3 mit den von den Flüssigkeiten ausgeübten capillaren Kräften hat ein schönes von Hrn. F. E. Neumann entdecktes Theorem¹⁾, welches also lautet:

Es sey ein Theorem, welches man wohl den dritten Hauptsatz der Theorie der Capillarität nennen kann, ist meines Wissens außer in meiner Dissertation (*De aequilibrio fluidorum*, Berlin 1859) nicht veröffentlicht worden. Man erhält es am strengsten durch die Gauß'sche Methode, und so ist es auch in meiner Dissertation abgeleitet, in welcher ich auch untersucht habe, welchen Einfluß die Variation der Dichtigkeit an der Oberfläche auf den Inhalt der Hauptsätze habe. Es

Im Gleichgewicht sind die Supplemente $\omega'_1, \omega'_2, \omega'_3$ der Winkel $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ die Winkel eines Dreiecks, deren gegenüberliegende Seiten resp. gleich den Constanten B_{23}, B_{13}, B_{12} sind, welche Constanten vermöge der Beziehungen

$$B_{12} = H_{11} + H_{22} - 2H_{12}$$

$$B_{13} = H_{11} + H_{33} - 2H_{13}$$

$$B_{23} = H_{22} + H_{33} - 2H_{23}$$

als Combinationen Laplace'scher Meniscusanziehungen sich darstellen.

In dem uns beschäftigenden Falle ist eine der drei Flüssigkeiten Luft, und dieß sey die Flüssigkeit 3. Wegen ihrer geringen Dichtigkeit sind dann H_{33}, H_{13}, H_{23} zu vernachlässigen und es wird:

$$B_{13} = H_{11}, \quad B_{23} = H_{22}.$$

Wir wollen jetzt prüfen, welche verschiedenen Formen der schwimmende Tropfen unter den verschiedenen Annahmen über den relativen Werth der Constanten H_{11}, H_{22}, B_{12} annehmen kann. Fig. 13 Taf. I stellt zwei Dreiecke dar, wie sie zur Bestimmung der Winkel $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ dienen. Es ist stets vorausgesetzt, daß 1 die Flüssigkeit des Tropfens sey, 2 die Flüssigkeit der Unterlage. Im ersten Dreieck ist $H_{22} > H_{11}$, im zweiten $H_{11} > H_{22}$ angenommen. Es erhellt, daß, die Größen H_{11} und H_{22} als gegeben vorausgesetzt, die Größe der Winkel $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ durch B_{12} bestimmt wird, und das Dreieck ist nur möglich, wenn

$$(H_{22} - H_{11})^2 \leq B_{12}^2 \leq (H_{22} + H_{11})^2.$$

ergiebt sich, wenn man annimmt, die Dichtigkeit sey in allen Punkten, welche dieselbe normale Entfernung der Oberfläche haben, gleich, daß die Form der Sätze dieselbe bleibt, nur der Werth der Constanten ist ein anderer. Man kann den Neumann'schen Satz ebenso wie die beiden andern auf die Young'sche Weise sehr einfach ableiten, wenn man die Fiction macht, daß drei Kräfte in einer Ebene an einem Punkte ziehen. Im Gleichgewicht gilt dann zwischen ihren Intensitäten und Winkeln die Neumann'sche Beziehung. Dieß ist schon von andern bemerkt worden. Indessen ist gegen diese Ableitung das nämliche geltend zu machen, wie gegen die Young'sche Ableitung der beiden andern Hauptsätze, daß nämlich die Constanten der Theorie keine präzise mechanisch-moleculartheoretische Bedeutung erhalten.

In den beiden Gränzfällen $B_{12}^2 = (H_{22} - H_{11})^2$, $B_{12} = H_{22} + H_{11}$ reducirt sich das Dreieck auf eine Gerade.

Untersuchen wir die Constante $B_{12} = H_{11} + H_{22} - 2H_{12}$ etwas näher. H_{12} wächst und nimmt ab mit der gegenseitigen Anziehung der Flüssigkeiten 1 und 2. Sind diese Flüssigkeiten identisch, so wird $H_{12} = H_{11} = H_{22}$ und $B_{12} = 0$. Ist die gegenseitige Anziehung Null, wie wenn eine indifferente Schicht von der Dicke der Molekularwirkungssphäre die Flüssigkeiten 1 und 2 trennt, so wird $H_{12} = 0$ und $B_{12} = H_{11} + H_{22}$. Wenn wir negative Werthe von B_{12} , die nicht wahrscheinlich sind, ausschliessen, so ist der Werth dieser Constante also um so gröfser, je geringer die gegenseitige Anziehung der Flüssigkeiten und kann wachsen von 0 bis $H_{11} + H_{22}$. Was die in B_{12} auftretenden Constanten H_{11} und H_{22} betrifft, so hat man aber nicht zu vergessen, dafs sie wahrscheinlich im Allgemeinen verschieden sind von den an der freien Oberfläche der Flüssigkeiten 1 und 2 gültigen Constanten H_{11} und H_{22} , welche den beiden anderen Dreiecksseiten entsprechen. Daher ist eine genauere mathematische Untersuchung der Beziehung von H_{12} zu H_{11} und H_{22} , welche unter gewissen Voraussetzungen möglich ist, ohne physikalisches Interesse.

Wenn B_{12} von Null an wächst, so wird das Dreieck möglich bei $B_{12}^2 = (H_{22} - H_{11})^2$ (die Constanten H_{11} und H_{22} auf die freie Oberfläche bezogen). Wie sich die Theorie zum Fall $0 < B_{12}^2 < (H_{22} - H_{11})^2$ verhält, werde ich weiter unten angeben. Zunächst verfolgen wir die verschiedenen Werthe der Winkel $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, während B_{12}^2 von $(H_{22} - H_{11})^2$ bis $(H_{22} + H_{11})^2$ wächst. Sie sind zusammengestellt in nachstehender Tabelle.

I. $H_{22} > H_{11}$, $\omega_2 > \omega_1$.

B_{12}	ω_1	ω_2	ω_3	
$B_{12} = H_{22} - H_{11}$	0°	180°	180°	α
B_{12} von $H_{22} - H_{11}$ bis $H_{22} + H_{11}$	von 0° bis 180°	von 180° durch ein Min. bis 180°	von 180° bis 0°	β
$B_{12} = H_{22} + H_{11}$	180°	180°	0°	γ

II. $H_{11} > H_{22}$, $\omega_1 > \omega_2$.

B_{12}	ω_1	ω_2	ω_3	
$B_{12} = H_{11} - H_{22}$	180°	0°	180°	α'
B_{12} von $H_{11} - H_{22}$ bis $H_{11} + H_{22}$	von 180° durch ein Min. bis 180°	180°	von 180 bis 0°	β'
$B_{12} = H_{11} + H_{22}$	180°	180°	0°	γ'

Im Fall α findet also nach dem früheren Ausbreitung statt. Fall β enthält die Uebergänge der Linsengestalt zum Fall γ , wo ein überall abgerundeter Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche einer andern Flüssigkeit schwimmt. Fall α' ist gleichsam der Gegensatz zu α . Fall β' vermittelt den Uebergang von α' zu γ' , welcher letztere Gränzfall mit γ identisch ist.

Jetzt können wir auch übersehen, wie sich die Theorie zum Fall $B_{12}^2 < (B_{22} - B_{11})^2$ verhält. Nämlich in beiden Fällen α und α' wird eine der Flüssigkeiten eine dünne Lamelle, im ersten die Flüssigkeit 1 bei ihrer Ausbreitung, im zweiten die Flüssigkeit 2, indem sie sich über 1 legt. Die Voraussetzungen der Theorie treffen aber bei dünnen Lamellen, deren Begränzungsflächen unter verschwindendem Winkel aneinanderstoßen, nicht mehr zu, da die Theorie von den Flüssigkeitsschichten verlangt, daß ihre Dicke nirgends unter dem Durchmesser der Molecularwirkungssphäre sinke. Es ist jedoch nach dem Gesetze der Continuität wohl kein Zweifel, daß wenn für $B_{12}^2 = (H_{22} - H_{11})^2$ der Winkel ω_1 oder ω_2 Null wird, er es *a fortiori* für $B_{12}^2 < (H_{22} - H_{11})^2$ werde.

In Fig. 16 Taf. I sind die verschiedenen Formen von schwimmenden Tropfen dargestellt, wie sie, den in der Tabelle aufgeführten Fällen entsprechend, in der Natur zur Erscheinung kommen oder doch kommen könnten. 1 ist die gewöhnliche Ausbreitung, 2 sieht man seltener, aber noch verhältnißmäfsig häufig, z. B. bei flüssigen Fetten auf gestandenem Wasser. Selten ist 3, und 4 sowohl wie 4' bemerkt man bisweilen als flüchtige Erscheinung beim Rudern, wenn Wasserkügelchen auf der Wasseroberfläche hinlaufen.

Fall 1', der eben so häufig als 1 seyn sollte, läßt sich schwerer beobachten, als Fall 1, am Besten, wenn man Tropfen gewisser Flüssigkeiten an der Oberfläche anderer unterstützt, weil bei Fall 1' die Tropfenflüssigkeit im Allgemeinen schwerer ist als die umgebende. Bemerkenswerth ist Fall 1' bei Wassertropfen in dünnen Alkoholschichten. Fall 2' sieht man bisweilen bei an der Oberfläche von wässrigem Alkohol schwimmenden größeren Oeltropfen, Fall 3' ist mir noch nicht vorgekommen und Fall 4' ist mit 4 identisch.

Dies sind die allgemeinen Ergebnisse der Theorie hinsichtlich der Gestalt schwimmender Tropfen. Eine genauere mathematische Durchführung dieser Untersuchung dürfte auf die bedeutendsten Schwierigkeiten stoßen. Aber jedenfalls können wir sagen, unter welchen theoretischen Bedingungen man Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer anderen beobachten wird. Es wird dies stattfinden, wenn $H_{22} > H_{11}$, $B_{12} < H_{22} - H_{11}$ ist. Aus den Constanten Fälle von Ausbreitung vorherzuschließen, wird nicht möglich seyn, bevor nicht B_{12} für eine größere Anzahl von Flüssigkeitspaaren bestimmt ist. Inzwischen hat Hr. Lüdte eine viel zahlreichere Folge von Flüssigkeiten, als bisher geschehen, angegeben, von denen jede auf der folgenden sich ausbreitet, und gemäß der Theorie keine der folgenden auf der vorhergehenden. Ja er fügt hinzu, daß eine jede sich auf jeder folgenden ausbreitet, wodurch eine schätzbare Reihe von Ungleichheiten für die Constante B_{12} gewonnen ist.¹⁾

1) So eben ist mir eine eben gedruckte Abhandlung des Hrn. Quincke *„Ueber Capillaritäts-Erscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche zweier Flüssigkeiten“* zugegangen, welche dem im Texte erwähnten und von allen Freunden der Capillaritätslehre schmerzlich empfundenen Mangel an Bestimmungen der Constante B_{12} in glänzender Weise abhilft. Hr. Quincke wendet seine werthvollen Constantenbestimmungen auch auf die Ausbreitung unter Benutzung des Neumann'schen Satzes an. Das von mir in dieser Mittheilung verfolgte Ziel wird indessen durch seine Ergebnisse und Betrachtungen nicht berührt.

§. 3. Ueber die Ausbreitung mit Dämpfen imprägnirter Flüssigkeits-
oberflächen und die Spannungshypothese.

Soweit könnte man also, scheint es, mit der Uebereinstimmung von Theorie und Experiment vollkommen zufrieden seyn und hätte seinen Fleiß lediglich der mathematischen Ausführung der Theorie einerseits und der Bestimmung ihrer Constanten andererseits zu widmen.

Allein so einfach liegt die Sache nicht. Es giebt in diesem Gebiete noch andere Erscheinungen, die ihre Erklärung im Obigen durchaus nicht finden, und zwar zuerst die energischen Wirkungen der Ausbreitung, welche das Ausgießen von Dämpfen gewisser Flüssigkeiten auf andere Flüssigkeiten hervorruft. Eine Aeufserung capillarer Druckkräfte kann dieß nicht seyn. Denn wenn auch an den Stellen, wo z. B. Olivenöl etwas Aetherdampf absorbirt hat, eine Niveauerhöhung unzweifelhaft stattfindet, so muß diese doch so schwach seyn, die Krümmungshalbmesser der Flüssigkeitsoberfläche müssen so nahe unendlich seyn, daß nicht daran zu denken ist, die rapiden Strömungen im Innern des Oels auf Wirkungen der Krümmung und Niveaudifferenzen zurückzuführen.

Hier stehen sich nun andere Erklärungsversuche gegenüber: Die Ansicht nämlich, nach welcher in äußerst dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten abstossende Kräfte auftreten und eine andere Vorstellung, die zwar schon öfters geäußert, aber besonders bestimmt ausgesprochen und durchgeführt worden ist durch Hrn. van der Mensbrugghe und Hrn. Lütge, nämlich die Vorstellung, nach welcher die Oberflächenspannung nicht eine bloße Fiction ist, sondern wirklich an der Oberfläche der Flüssigkeiten eine Membran existirt, die sich zusammenzuziehen strebt und zwar mit einer Intensität, welche von der Natur der Flüssigkeiten abhängt. Mit den Dämpfen hat man es dann sehr leicht. Man sagt: Da wo Aetherdämpfe auf die Oeloberfläche fallen, wird ihr Contractionsbestreben verringert, die übrige Oberfläche behält es unverändert, und zieht sich demnach zusammen, während die vom Aetherdampf getroffenen Stel-

len sich ausdehnen. Diese Vorstellungsweise wäre dann gleichsam eine Ergänzung der Theorie der Capillarität, deren Geschäft da beendigt ist, wo die Flüssigkeitsschichten äusserst dünn werden.

Ich muß gestehen, daß, trotz ihrer scheinbaren Durchsichtigkeit, diese Vorstellungsweise für mich etwas vages und unpräcises hat, denn wie dünn oder wie dick wir die Oberflächenschicht auch annehmen mögen, wir haben doch noch immer die darunter liegende Schicht der unteren Flüssigkeit zu berücksichtigen, wobei man besonders im Falle guter Mischbarkeit beider Flüssigkeiten, wenn man nicht unerwiesene Behauptungen zu Hülfe ziehen will, mit der Membran und der ganzen Spannungshypothese in einige Verlegenheit kommen dürfte. Auf alle Fälle ist diese Spannungshypothese weit davon entfernt auf mechanische Grundbegriffe zurückgeführt zu seyn.

In der Wahl der Versuche, die Hr. van der Mensbrugghe zur Stütze seiner Erklärungsweise heranzieht, scheint er mir zudem nicht immer glücklich. Z. B. kann ich seine Deutung des folgenden Versuches nicht für richtig halten. Wenn man über der Oberfläche von Alkohol aus der Spitze einer fein ausgezogenen Glasröhre ein Tröpfchen Schwefelkohlenstoff so austreten läßt, daß es daran haften bleibt und daß dessen Dämpfe auf die Alkoholoberfläche fallen, so sieht man auf dieser Oberfläche schwimmende leichte Körperchen aus einiger Entfernung herbeikommen und sich unter dem Tröpfchen sammeln. Hr. van der Mensbrugghe erklärt diese Erscheinung durch die größere Spannung der mit Schwefelkohlenstoff vermengten Alkoholoberfläche, die sich daher unter dem Röhrchen contrahire, und er legt diesem Versuche eine entscheidende Wichtigkeit für seine Theorie bei (*l. c. pag. 35*), worin man ihm gewiß beipflichten könnte, wenn der Versuch keine bessere Deutung als die seinige zuliesse. Betrachtet man indessen während des Versuchs den Alkohol von der Seite genau, so sieht man unter dem Schwefelwasserstofftröpfchen sich Schlieren bilden, die ziemlich rasch in der Flüssigkeit fallen und offenbar ein

Gemisch von Alkohol und Schwefelwasserstoff sind. Es ist wohl kaum zweifelhaft, daß der so unter dem Tröpfchen entstehende absteigende Flüssigkeitsstrom zum Ersatz der fortgeführten Flüssigkeit eine centripetale Flüssigkeitsströmung an der Alkoholoberfläche bedingt, welche dort schwimmende leichte Körperchen unter das Tröpfchen führt. Am schönsten beobachtet man die Schlieren, wenn man über einem Becherglase mit Alkohol aus einer Flasche mit Schwefelkohlenstoff Dämpfe ausgießt. Die Schlieren stürzen dann in großer Menge durch die Alkoholmasse und sammeln sich am Boden des Becherglases.

§. 4. Ueber die stationäre Ausbreitung.

Doch mag es auch gelingen, in dem der Theorie der Capillarität bis jetzt nicht zugänglichen Falle äußerst dünner Schichten die Lehre von der Oberflächenspannung in ein tadelfreies mechanisches Gewand zu kleiden, und mag dieser oder jener Versuch für eine solche Erklärungsweise der Ausbreitung zu sprechen scheinen: es giebt noch andere Erscheinungen, denen man auch mit der Oberflächenspannung nicht beikommt.

Ich meine die von Plateau und mir ziemlich gleichzeitig beschriebene *stationäre Ausbreitung des Alkohols auf dem Oel*, bei welcher trotz der gleichförmigen centrifugalen Strömung des Alkohols das gesamte Oberflächengebiet eine feste Gestalt annimmt. Denn es können die an der Oberfläche wirkenden Kräfte, wenn ihre Intensität nur von der Gestalt der Oberfläche abhängt, einen Antrieb zur Bewegung nicht mehr ausüben, sobald die Oberfläche eine feste Gestalt angenommen, nenne man diese Kräfte nun Laplace'schen Druck, Young'sche Spannung oder Gäufs'sches Oberflächenpotential. Wenn ein Luftstrom an einer Stelle in einen Gummiballon eintritt und ihm an einer andern Stelle ein Austritt gestattet ist, so wird er zuerst den Ballon aufblasen bis zu einer gewissen Spannung seiner Wandungen und wird von da ab, gleichförmig strömend, ein- und austreten, ohne daß die Spannung des Ballons irgend eine

Wirkung auf seine Geschwindigkeit mehr ausübte, den man vielmehr durch einen eisernen sich ersetzt denken darf. Bei der stationären Ausbreitung verharren also die capillaren Triebfedern in unveränderlicher Spannung und sie sind es also nicht, die fortdauernd Oelmassen centrifugal fort-treiben und die dadurch erzeugte Reibung überwinden.

Diese Betrachtung war es denn, die mich bewog, als ich mich vor mehreren Jahren zum zweiten Mal mit der Erscheinung der Ausbreitung beschäftigte, die *stationäre Ausbreitung* zum Gegenstand einer *messenden* Untersuchung zu machen. Es gelang mir wenigstens einiges Gesetzmäßige in der Erscheinung zu enthüllen und so andern Forschern einen vielleicht willkommenen Ausgangspunkt zu bieten. Völlig definirt sind die jene Erscheinungen erzeugenden Kräfte durch meine Untersuchungen allerdings nicht und zwar besonders deshalb nicht, weil sich die Theorie der eigenthümlichen inneren Bewegung des Oels nicht bewältigen liefs. Es befindet sich nämlich unter dem Ausbreitungskreis des Alkohols ein vollständiger kreisförmiger Wirbelring, der an ruhiges Flüssigkeitsgebiet angränzt, eine Art der Bewegung, von der damals die Hydrodynamik noch nicht Rechenschaft zu geben vermochte, und für deren analytische Darstellung erst kürzlich durch Hrn. Helmholtz die Möglichkeit eröffnet worden ist ¹⁾.

Wenn man sich übrigens darauf berufen hat, dafs ich damals auf vollständige Erklärung der Erscheinung verzichtet habe, und die Frage nach dem Grunde der Ausbreitung offen gelassen, so erlaube ich mir zu bemerken, dafs dies in geringerem Grade der Fall ist, wie man anzunehmen scheint. Ich habe vielmehr, nachdem ich experimentell die Unmöglichkeit nachgewiesen, die Erscheinung durch das Gefälle des abfließenden Alkohols zu erklären ²⁾, zunächst zwei Möglichkeiten offen gelassen: Entweder irgend eine Anziehung des Oels zum Alkohol vorauszusetzen, oder eine abstofsende Kraft in der Ausbreitungsschicht des Alkohols.

1) Berliner Monatsberichte, April 1868, Siehe ferner Kirchhoff, Borchard's Journal Bd. 70.

2) Diese Annalen, Bd. CIV, S. 222.

Was den ersteren Gedanken betrifft, so hat er mir von vornherein mißfallen. Einfach deshalb, weil ich mir gar keine Form einer solchen Anziehung vorstellen kann, vermöge deren man eine stationäre Ausbreitung herausrechnen könnte, ohne physikalisch äußerst unwahrscheinliche Annahmen zu machen. Es wäre im Gegentheil nicht schwer eine Anziehungsresultante herauszurechnen, die der factisch stattfindenden Bewegung entgegenwirkt, also die in das Oel dringende Alkoholschicht aus dem Oel herauszieht. Und dann nehmen mit der Temperatur die mechanischen Wirkungen deutlich an Intensität zu, während unter solchen Umständen Anziehungen schwächer zu werden pflegen, eine Schwierigkeit, die man wieder nur durch unnatürliche Hypothesen umgehen kann.

Ich habe mich schon früher dafür ausgesprochen, und bekenne mich von Neuem auf das Entschiedenste zu der Ueberzeugung, *dass die Existenz einer in dünnen Schichten gewisser Flüssigkeiten auftretenden Repulsionskraft mit aller der Wahrscheinlichkeit dargethan ist, mit der man überhaupt physikalische Kräfte nachweisen kann*, dass hiernach bei der nichtstationären Ausbreitung solcher Flüssigkeiten, deren Ausbreitung stationär gemacht werden kann, sobald die hinreichend dünne Schicht hergestellt ist, und bei der durch oberflächliche Aufnahme von Dämpfen erzeugten Ausbreitung die nämliche Repulsionskraft wirkt, und dass man endlich der Annahme dieser Kraft nur bei den Flüssigkeiten überhoben ist, deren Ausbreitung nicht stationär gemacht werden kann.

Auf die stationäre Ausbreitung ist in den neueren Untersuchungen über diesen Gegenstand keine Rücksicht genommen.

Heidelberg, im November 1869.

**V. Bemerkungen zu zwei Aufsätzen von
W. von Bezold und E. Edlund
über elektrische Erscheinungen;
von R. Clausius.**

Im Junihefte 1869 dieser Annalen befindet sich ein interessanter Aufsatz von W. von Bezold »über das Verhalten der isolirenden Zwischenschicht eines Condensators«, welcher auf einen von mir über denselben Gegenstand veröffentlichten Artikel ¹⁾ Bezug nimmt, und mir in einem Punkte Veranlassung zu einer kurzen Erwiderung giebt.

Der Verf. bespricht zwei aus seinen experimentellen Untersuchungen abgeleitete Ergebnisse, welche er schon in früheren Aufsätzen angeführt hatte, und deren eines er jetzt nach neueren Beobachtungen mit bestimmten Zahlen belegt, nämlich daß bei Franklin'schen Tafeln von verschiedener Glasdicke die Abnahme der disponiblen Ladung mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich gehe, und daß eine dünne Zwischenschicht, welche zwischen Belegung und Glasplatte oder zwischen zwei gleichzeitig angewandten Glasplatten eingeschaltet wird, ebenfalls einen wesentlichen Einfluß auf jene Geschwindigkeit ausübe. Er meint, daß diese Thatsachen mit einer von mir entwickelten Formel im Widerspruch stehen, und stellt am Schlusse seines Aufsatzes unter anderen folgenden Satz auf: »Aus den Formeln, in welche Clausius die Kohlrausch'sche Theorie der Rückstandsbildung gefaßt hat, ergeben sich genau dieselben Widersprüche mit der Erfahrung, welche ich schon früher aus dieser Theorie auf andere Weise abgeleitet habe.«

Ich kann der in diesem Satze ausgedrückten Ansicht nicht beipflichten.

Zunächst muß ich sagen, daß in meiner Formel die Zeit, in welcher die Zustandsänderung der Franklin'schen Tafel stattfindet, gar nicht vorkommt, sondern nur der Endzustand,

1) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, zweite Abtheilung, S. 135.

dem sie sich nähert, und dafs die Voraussetzung, von welcher von Bezold ausgeht, um nachzuweisen, dafs bei Platten von verschiedener Dicke die von mir angenommene Veränderung in gleichen Zeiten stattfinden müfste, in seinen eigenen Versuchen nicht erfüllt ist. Er sagt, wenn man eine Tafel von gegebener Dicke mit der Anfangsladung L_0 versehe, und einer zweiten Tafel von n facher Dicke eine n mal so grofse, also durch nL_0 ausgedrückte Ladung gebe, so sey die Kraft, welche im Innern des Glases wirke, überall gleich grofs, und somit müsse auch die innere Veränderung in gleichen Zeiten mit gleicher Stärke eintreten.

Hierbei ist schon ein kleines Versehen gemacht, welches ich aber nur beiläufig erwähne, indem es wahrscheinlich auf einem Schreibfehler beruht. Er hat nämlich auf der vorhergehenden Seite gesagt, dafs die mit dem Buchstaben L bezeichnete Ladung der Tafel die betreffende *Elektricitätsmenge* bedeuten solle. Wenn man aber eine n mal so dicke Tafel mit der n fachen Elektricitätsmenge ladet, so ist die Kraft, welche im Innern wirkt, nicht gleich, sondern n mal so grofs. In seinen früheren Aufsätzen hat von Bezold aber unter der mit L bezeichneten Ladung die Potentialniveaudifferenz der beiden Belegungen verstanden, welche durch das Sinuselektrometer gemessen wird, und wenn man diese Bedeutung auch hier beibehält, und voraussetzt, dafs die n mal so dicke Tafel bis zur n fachen Potentialniveaudifferenz geladen werde, so ist der Schluss, dafs die Kraft im Innern gleich sey, allerdings richtig.

Vergleicht man nun aber mit dieser bei der theoretischen Betrachtung gemachten Voraussetzung die Umstände, unter welchen seine Versuche angestellt wurden, so stimmen diese damit nicht überein. In seinen Versuchen hat er nämlich die verschieden dicken Tafeln zu angenähert gleichen Potentialniveaudifferenzen geladen, und dann jedesmal die Abnahme der disponiblen Ladung beobachtet. In diesem Falle waren die von Anfang an wirkenden Kräfte nicht gleich, und die obige Schlussweise kann also auf ihn nicht ohne Weiteres angewandt werden.

er vorstehende Einwand, welcher sich nur auf die un-
 indige Begründung eines angewandten Satzes bezieht,
 die Richtigkeit oder Wahrscheinlichkeit übrigens dahin-
 lt bleiben mag, ist nicht der Haupteinwand, welchen
 gegen die in von Bezold's Aufsätze enthaltene Ver-
 ung zwischen Theorie und Erfahrung zu erheben habe.
 Haupteinwand ist vielmehr auf einen anderen Punct
 tet, zu dessen Auseinandersetzung ich jetzt übergehe.
 ie in meinem Artikel angestellten Betrachtungen be-
 t sich auf eine ~~innere~~ Veränderung des Glases, welche
 der Ladung der Franklin'schen Tafel oder Leydener
 ie vor sich geht, und nach der Entladung wieder zum
 en Theile rückgängig wird, und dadurch zur Entste-
 einer neuen disponiblen Ladung, des sogenannten Rück-
 s, Veranlassung giebt. Ich habe aber ausdrücklich
 , daß außerdem auch noch der Umstand stattfindet,
 daß das Glas ein unvollkommener Isolator ist.

Falle muß eine, je nach der Leitungsfähigkeit der
 mehr oder weniger schnelle Abnahme der disponiblen
 g erfolgen, welche von derjenigen Wirkung, die ich
 tet habe, unabhängig und daher in meiner Formel
 mit einbegriffen ist. Ich habe gesagt, daß man diese
 ng, so wie überhaupt diejenigen Elektrizitätsverluste,
 durch mangelhafte Isolation verursacht sind, beson-
 i Rechnung ziehen müsse. Da nun die Versuche,
 von Bezold angestellt hat, sich nicht auf das Auf-
 des Rückstandes, sondern nur auf die Abnahme der
 blen Ladung beziehen, so habe ich schon in jenem
 n Artikel Bedenken dagegen ausgesprochen, die aus
 Versuchen erhaltenen Resultate mit Formeln zu ver-
 n, die nur für die Rückstandbildung aufgestellt sind.
 seinem neuen Aufsätze spricht von Bezold wieder
 n solchen Versuchen, bei denen die Abnahme der
 blen Ladung beobachtet wurde, und um die Anwen-
 welche er von seinen Resultaten auf das Rückstands-
 en macht, zu rechtfertigen, sagt er: »Die innigste
 ng beider Phänomene (nämlich der Abnahme der

disponiblen Ladung und der Rückstandbildung) wurde schon von Kohlrausch vorausgesetzt und theilweise durch das Experiment bewiesen.«

In dieser Beziehung muß ich aber sagen, daß mir die Umstände, unter denen Kohlrausch und von Bezold gearbeitet haben, sehr verschieden zu seyn scheinen. Ich glaube nämlich, daß entweder das Glas, mit welchem von Bezold seine Versuche angestellt hat, als Isolator sehr viel schlechter ist, als das von Kohlrausch angewandte, oder daß bei seinen Versuchen anderweitige Ursachen zu beträchtlichen Elektricitätsverlusten stattgefunden haben. Kohlrausch hat drei Zahlenreihen mitgetheilt ¹⁾, aus denen man die allmähliche Abnahme der disponiblen Ladung bei den drei von ihm angewandten Apparaten (zwei Leydener Flaschen und einer Franklin'schen Tafel) ansehen kann. Daraus ergibt sich, daß bei diesen drei Apparaten, wenn man die ursprüngliche Ladung jedesmal durch die Zahl 100 darstellt, die disponible Ladung nach 10 Minuten noch resp. 63, 67 und 74 betrug. Bei der einen Flasche hat Kohlrausch die Beobachtung $1\frac{1}{2}$ Stunden fortgesetzt, und nach dieser langen Zeit hatte die disponible Ladung noch den Werth 35. Aus den Zahlenreihen, welche von Bezold mittheilt ²⁾, ergibt sich dagegen, wenn wir wieder die ursprüngliche Ladung jedesmal durch 100 darstellen, daß die disponible Ladung bei den beiden ersten Franklin'schen Tafeln nach 10 Minuten nur noch 3 betrug, bei der dritten sogar schon in 7 Minuten zu 3 herabgesunken war, und bei der vierten in noch nicht voll $3\frac{1}{2}$ Minuten bis zum Werthe 5 abgenommen hatte.

Eine so schnelle Abnahme der disponiblen Ladung nöthigt zu dem Schlusse, daß das Glas, welches von Bezold angewandt hat, ziemlich stark leitet, oder daß aus anderen Ursachen die Isolation mangelhaft war. Hätte er den nach einer Entladung wieder auftretenden Rückstand untersucht, so würde er gefunden haben, daß dieser nur einen sehr

1) Diese Ann. Bd. 91, S. 59.

2) Diese Ann. Bd. 137, S. 228.

theil der vorausgegangenen Abnahme der disponiblen Ladung gebildet hätte. Unter diesen Umständen kann möglich die Abnahme der disponiblen Ladung in der ihr den Rückstand substituiren, um zu verlangen, Formel, die nur für diejenige Veränderung aufgeworfen, welche zur Rückstandsbildung Veranlassung giebt, der die durch unvollkommene Isolation verursachten ausdrücklich ausgeschlossen sind, nun auch gerade so, nach dem diese letzteren Verluste stattgefunden, richtig darstellen soll.

bei den früher von ihm mit anderen Platten angestellten Versuchen, welche den Einfluß dünner Schichten die entweder zwischen Glas und Belegung oder zwei Glasplatten eingeschaltet wurden, findet man, daß nicht so auffällige, so doch immerhin noch sehr beträchtliche Abnahmen der disponiblen Ladung, z. B. in dem ersten Versuche ¹⁾, wo zwei Glasplatten als Isolator angewandt wurden noch nicht voll 2 Minuten (102 Secunden) eine Abnahme von 100 zu 29. Man muß also auch hier beträchtliche Leitung des Glases, oder andere Ursachen für Elektricitätsverlusten vermuthen.

Man muß demnach darauf beharren, daß, da von Becquerel die Rückstandsbildung, sondern nur die Abnahme der disponiblen Ladung untersucht hat, und da er ferner gefunden hat, daß der Rückstand nur einen kleinen Theil davon bilden konnte, seine Versuche geeignet sind, über die Richtigkeit der auf die Rückstandsbildung bezüglichen Theorien zu entscheiden.

Anschlusse an die vorstehende Besprechung möchte ich noch eine kurze Bemerkung über einen anderen Punkt erlauben.

In dem ebenen letztjährigen Hefte dieser Annalen befindet sich ein Aufsatz von Edlund über die Ursache der von ihm entdeckten galvanischen Abkühlungs- und Erwärmungsphänomene. Hierin wird von der von Peltier entdeckten Ann. Bd. 114, S. 434.

deckten Erscheinung gesprochen, daß ein galvanischer Strom an der Löthstelle zwischen zwei Metallen, z. B. zwischen Wismuth und Antimon, je nach seiner Richtung entweder Erwärmung oder Abkühlung verursacht. Der Verf. sagt darüber ¹⁾: »Es ist an und für sich sehr bemerkenswerth, daß der galvanische Strom unter gewissen Verhältnissen eine Absorption der Wärme hervorbringen kann, da seine gewöhnliche Wirkung eine Production derselben ist. Ich habe deshalb geglaubt, daß eine Angabe der Ursache dieses Verhältnisses von einigem Interesse seyn werde«. Aus dieser Stelle und aus der Art, wie im weiteren Verlaufe des Aufsatzes die Erscheinung mit Hülfe der mechanischen Wärmetheorie erklärt wird, könnte man vielleicht schliessen, daß diese Erscheinung bisher unerklärt gewesen und noch nicht vom Gesichtspuncte der mechanischen Wärmetheorie aus betrachtet worden sey. Ich glaube daher, diesem Aufsatze gegenüber an meine i. J. 1853 erschienene Abhandlung »über die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelektrischen Erscheinungen« ²⁾ erinnern zu dürfen, worin ich den Wärmeverbrauch und die Wärmeerzeugung an den Löthstellen zweier Metalle unter Anwendung der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie betrachtet und erklärt habe. Ich habe darin unter Andern gesagt ³⁾, daß man die Thermokette mit einer durch Wärme getriebenen Maschine, z. B. einer Dampfmaschine, vergleichen könne, wobei die erwärmte Löthstelle dem geheizten Theile, also dem Dampfkessel, und die kalte Löthstelle dem Condensator entspreche.

Bonn, October 1869.

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 477.

2) Diese Ann. Bd. 90, S. 513 und Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 175.

3) Diese Ann. Bd. 90, S. 529 und 533 und Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 189 und 192.

VI. Historische Bemerkung zu einer Veröffentlichung des Hrn. G. Magnus über die Reflexion der Wärme; von H. Knoblauch.

Hr. Magnus hat in seinem Bericht an die Berliner Academie im Juli 1869, welcher in diesen Annalen Bd. 138, S. 174 bis 176 abgedruckt ist, sich mit der Frage beschäftigt, »wie sich die Körper in Bezug auf ihr Reflexionsvermögen verhalten, ob ähnliche Verschiedenheiten, wie sie in Bezug auf die Absorption und den Durchgang der Wärme bei Körpern, die sich gegen das Licht ganz gleich verhalten, beobachtet sind, auch in Bezug auf die Reflexion der Wärme vorkommen.«

Derselbe erwähnt zur Litteratur nur einer Untersuchung der Herren de la Provostaye und Desains vom Jahre 1849, welche die Wärme einer Lampe, nachdem sie durch Glas oder Steinsalz gegangen oder prismatisch zerlegt war, von einigen Metallen reflectiren ließen; übergeht aber, daß die Beantwortung jener Frage den Inhalt einer von mir verfaßten Abhandlung ausmacht, welche Hr. Magnus selbst im Mai 1845 die Güte hatte, der Berliner Academie vorzutragen und welche aus den Monatsberichten in den 65^{ten} Band dieser Annalen S. 581 bis 592 aufgenommen ist, so wie einer, auf eine größere Anzahl von Wärmequellen und mehr als 70 reflectirende Körper sich beziehenden Arbeit, welche einen Theil einer 1846 erschienenen Dissertation: *de calore radiante disquisitiones* p. 54 bis 101 bildet, die ich als ein Zeichen meiner Hochachtung Hrn. Magnus gewidmet hatte, und welche in wörtlicher Uebersetzung, wenn zwar mit abgekürzter Litteratur, in diesen Annalen 1847, jener Theil im Bde. 71, S. 1 bis 68 sich findet. Die auf diese Untersuchungen folgenden Beobachtungsreihen, ebendasselbst 1857, Bd. 101, S. 177 bis 213 und 1860, Bd. 109, S. 595 bis 606 hatten die Absicht, die vorliegende Frage möglichst nach allen Seiten hin zu erschöpfen.

Ohne den besonderen Inhalt dieser mühevollen, Jahre in Anspruch nehmenden Arbeiten hier noch ein Mal durchsprechen zu wollen, in dem Vertrauen, daß derselbe, wenn er es verdient, auch ohne mein Zuthun, weiteren Eingang in die Lehre von der strahlenden Wärme sich verschaffen wird, glaube ich mich darauf beschränken zu dürfen, anzugeben, wo in den bezeichneten und damit eng zusammen hängenden Abhandlungen diejenigen Ergebnisse sich finden, welche Hr. Magnus als die seiner jüngsten Beobachtungen in Anspruch nimmt. Kürze halber will ich auch nur auf das in diesen Annalen Enthaltene verweisen, und die Vorarbeiten Anderer aus der, bei jeder einzelnen meiner Abhandlungen nach bestem Wissen mitgetheilten Litteratur als bekannt voraussetzen.

Am Eingange seiner Veröffentlichung bezieht sich Hr. Magnus auf einen, der Academie am 7. Juni 1869 gelieferten Nachweis, daß es Körper giebt, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen ausstrahlen und man darnach erst jetzt in dem Steinsalz eine derartige Substanz, in andern Körpern solche kennen gelernt habe, welche bei der Temperatur von 150° C. eine beschränkte Zahl von Wellenlängen aussenden.

Ganz abgesehen davon, daß jener Nachweis, auf welchen Hr. Magnus sich beruft, ein mündlicher gewesen seyn muß, indem der publicirte Bericht vom 7. Juni (diese Annalen Bd. 138, S. 333) nicht die geringste Andeutung eines solchen, sondern nur eine einfache Versicherung enthält, ist hierauf zu bemerken, daß im 71^{sten} Bande dieser Zeitschrift, S. 59 bis 61 nach genauer Mittheilung der betreffenden Versuche und Messungen ausdrücklich hervorgehoben ist, wie die von gewissen Körpern unter 90° R. ausgesandte Wärme als einfach erscheine, weil sie, dem feinsten Prüfungsmittel gegenüber (Durchstrahlung durch diathermane Platten), sich stets als eine und dieselbe darstelle, sie möge direct von dem mäßig erwärmten Körper kommen oder von den ungleichartigsten Körpern zurückgeworfen ¹⁾ oder durch die verschiedensten diathermanen Substanzen hin-

1) Diese Annal. Bd. 65, S. 585, 586; Bd. 71, S. 33 bis 37, 59 bis 63.

durchgegangen ¹⁾ seyn, während Strahlen einer mannigfaltigen Wärmequelle unter diesen Umständen die allergrößten Verschiedenheiten darbieten ²⁾. Eben dieses Mittel hatte auch erkennen lassen, daß die Erwärmung über 90° R., also über eine Temperatur, welche noch sehr weit von der Glühhitze entfernt ist, ausreiche, um schon bei einem und demselben Körper, z. B. einem erhitzten Metallcylinder, bereits eine Mannigfaltigkeit von Strahlen hervortreten zu lassen, wie dies Bd. 70, S. 222, 223; Bd. 71, S. 35, 36, 60 näher belegt ist. Eine besondere Ermittlung hat sich auch gerade damit beschäftigt; wie weit diese Mannigfaltigkeit bei jenen niederen Temperaturen eine sehr geringe sey und wie sie mit der Steigerung derselben zunähme (Bd. 71, S. 60 bis 67).

Die Beantwortung der Hauptfrage nach dem Verhalten der reflectirenden Körper bezieht Hr. Magnus nur auf die zurückgeworfenen Wärme-Mengen. Vier Körper: Silber und drei diathermane Substanzen: Glas, Steinsalz und Flußspath werden erwähnt und unter ihnen zeigt nur der Flußspath, den vom Steinsalz oder Sylvin ausgesandten Wärmestrahlen gegenüber, ein ungleiches Reflexionsvermögen.

Die in derselben Rücksicht von mir angestellten Versuche haben das Reflexionsvermögen jener großen Zahl verschiedener reflectirender Flächen, gegenüber den Wärmestrahlen einer Argand'schen Lampe, rothglühenden Platins, einer Alkoholflamme und eines dunkelheissen Metallcylinders, ermittelt und an den meisten ergeben, daß sie die verschiedenen Strahlen in ungleicher Menge zurückwerfen. Bei einigen unter ihnen, z. B. beim Carmin und schwarzen Papier, trat dies so eigenthümlich hervor, daß eine förmliche Umkehr in dem Sinne erfolgte, daß Carmin die Strahlen der Argand'schen Lampe besser als schwarzes Papier, dies dagegen die Wärme des heissen Cylinders besser als Carmin reflectirte. Während die ausführliche Mittheilung aller Einzelheiten im Bde. 71, S. 48 bis 53 sich findet, hebt auch der im Jahre 1845 an die Academie erstattete Bericht unter

1) Diese Annal. Bd. 70, S. 360, 361; Bd. 71, S. 60.

2) Diese Annal. Bd. 70, S. 360, 361; Bd. 71, S. 12 bis 31, 34 bis 38, 58 bis 67.

Anderem dieses Verhalten ausdrücklich hervor (Bd. 65, S. 587, 588). Das gesammte Ergebniss schien sich nicht bezeichnender darstellen zu lassen, als: *es könne, mit Ausnahme von Kohle und Metall, von keinem Körper gesagt werden, dass er die Wärme überhaupt besser oder schlechter als ein anderer reflectire, weil sich dießs Verhältniss mit jeder Bestrahlung ändert* (Bd. 71, S. 56).

Charakteristischer aber als bei der Ermittlung der zurückgeworfenen Quantitäten tritt das Verhalten der reflectirenden Körper bei der Untersuchung der *Eigenschaften* hervor, *welche die Wärmestrahlen vor und nach ihrer Zurückwerfung* (z. B. in ihrer Fähigkeit, diathermane Substanzen zu durchdringen) *zu erkennen geben*. Die betreffenden Resultate finden sich: Bd. 65, S. 581 bis 586; Bd. 71, S. 4, 5, 10 bis 45, 58 bis 67; Bd. 101, S. 177 bis 188, 191 bis 195; Bd. 109, S. 595 bis 601.

Erst der *Zusammenhang* beider Erscheinungen: *der Mengen und der Eigenschaften* der bei ungleichen Wärmequellen von verschiedenartigen Körpern *reflectirten Strahlen* läßt deren Einwirkung auf die strahlende Wärme ganz überblicken und giebt in Verbindung mit der Erwärmung der Körper durch die nicht zurückgeworfenen Strahlen (Bd. 70, S. 231, 232) über den gesammten dabei stattfindenden Vorgang vollen Aufschluß. Er weist direct eine *auswählende Absorption* als eine Thatsache nach, welche beim Licht nur als eine für die Erklärung angenommene Hypothese erscheint (Bd. 65, S. 586 bis 589; Bd. 71, S. 45 bis 54).

Stellte sich in diesen Resultaten bei der *Reflexion* eine neue Uebereinstimmung zwischen den *Wärme- und Lichterscheinungen* dar, wie sie zuerst bei dem directen Vergleich der von verschiedenen Wärme- und Lichtquellen ausgehenden Strahlen, dann bei dem *Durchgange* durch verschiedene diathermane Körper sich ergeben hatte, so lag es auch hier nahe, optisch gleichartige Flächen in ihrem thermischen Verhalten zu untersuchen, und die verschiedenartigsten Gruppierungen der reflectirenden Körper aus diesem Gesichtspuncte in dem Bericht vom Jahre 1845 (Bd. 65, S. 589 bis 592) und in der ausführlicheren Arbeit (Bd. 71, S. 11 bis

68, 70) haben, wie ich meine, diese Frage nach allen Beziehungen betrachtet. Sie haben in Uebereinstimmung mit den darauffolgenden Vergleichen, unter Anderem gezeigt, daß die meisten gleichfarbigen Körper sich thermisch ungleich verhalten, daß gegenwärtig z. B. kein einziger weißer Körper bekannt ist, welcher auch alle Wärmestrahlen in gleichem Verhältnisse zurückwürfe (Bd. 101, S. 200, 201). — Auch diese von Hr. Magnus berührte und durch den Schluß seiner Mittheilung dahin beantwortete Frage, daß ein Auge, welches die verschiedenen Wellenlänge der Wärme wie die Farben des Lichts zu unterscheiden vermöchte, alle Gegenstände, ob sie besonders erwärmt wären, in den allerverschiedensten Farben erblicken würde, ist somit als eine damals erledigte zu betrachten.

Außer der verschiedenen Natur der reflectirenden Körper und der auf sie einfallenden Wärmestrahlen war auch die Beschaffenheit der Oberfläche (ungleicher Grad der Rauheit: Bd. 71, S. 24 bis 26; Bd. 101, S. 195 bis 199; bei Metallen auch ein verschiedenartiges Ritzen, parallel, senkrecht zur Reflexionsebene usw.: Bd. 71, S. 25 bis 27; Bd. 101, S. 203 bis 207), so wie der Neigungswinkel zwischen Fläche und Wärmestrahlen (Bd. 101, S. 201 bis 212; Bd. 102, S. 601 bis 606) in Betracht gezogen und deren Einfluß auf die Menge wie auf die Eigenschaften der zurückgeworfene Wärme ermittelt worden.

Dies ist demnach seit geraumer Zeit der Stand der Sache bis zu dem Augenblicke gewesen, da Hr. Magnus dies möglichst nach allen Seiten hin gerichteten Untersuchungen als nicht geschehen behandelt und die ihnen zu Grunde liegende Frage wie eine neue aufwirft. Fern liegt der Gedanke, ihm das Verdienst schmälern zu wollen, die von Steinsalz, Sylvin und andern bisher nicht genannten Körper ausgehende Wärme in ihrer Reflexion von Silber, Glas, Steinsalz und Flußspath untersucht zu haben, oder seine Resultate am Flußspath zu bestreiten, wenn zwar aus den unbeschriebenen¹⁾ Versuchen nicht zu ersehen, auf welche Weise

1) Während der Correctur wird mir bekannt, daß Hr. Magnus nachträglich ausführlicher über seine Versuche in den Abhandlungen d.

die reflectirte Wärme von der eigen ausgestrahlten der zurückwerfenden Körper getrennt und der Einfluss der Durchstrahlung bei den diathermanen Reflectoren eliminirt worden ist; aber es widerspricht den Grundsätzen wissenschaftlicher Gerechtigkeit, ältere Untersuchungen zu ignoriren und allgemeine Ergebnisse als neu hinzustellen, welche seit 24 Jahren (ganz abgesehen von den überdies hier obwaltenden besonderen Verhältnissen) in der angesehensten Zeitschrift für Physik bekannt gemacht sind.

VII. *Ueber die Beziehungen zwischen den Raumveränderungen bei der Bildung starrer Verbindungen und der chemischen Verwandtschaft der Bestandtheile;*
von W. Müller in Perleberg.

Zwei Kräfte sind es, die nach unserer Kenntniss bei der chemischen Verbindung zweier Stoffe in Wirksamkeit treten, die anziehende der Massentheilchen, wenn man die chemische Verwandtschaft als eine solche Kraft ansieht, und die abstoßende der den Körpern eigenthümlichen Wärme. Nimmt man nun an, wie es das von Kopp verallgemeinerte Neumann'sche Gesetz verlangt, daß in allen starren Verbindungen jedes Element mit der ihm auch vorher im freien Zustande eigenthümlichen Atomwärme constant vorhanden ist, so muß die Raumveränderung bei der Vereinigung mit der Verwandtschaft der Elemente zu- und abnehmen. Nach der Verschiedenheit der Moleküle bei den einzelnen Bestandtheilen erscheint es zwar nicht unwahrscheinlich, daß in verschiedenen Fällen eine verschiedenartige Lagerung erfolgt, auf der anderen Seite liegt es aber auch nahe anzu-

Berliner Academie vom Jahre 1869 berichtet. Die meiner Erwiderung zu Grunde liegende Frage wird jedoch von dieser Mittheilung nicht berührt.

nehmen, daß bei Körpern, die in chemischer und physikalischer Hinsicht einander nahe stehen, die Gruppierung der Moleküle eine ähnliche ist. Bei verschiedenartiger Gruppierung könnte das Resultat der molekularen Anziehung, nach der obigen Ausführung die verhältnißmäßige Raumveränderung bei der Verbindung, verschieden ausfallen, bei ähnlicher Gruppierung wird es der Anziehungskraft entsprechen.

Setzt man also z. B. bei denjenigen starren Chlorverbindungen, denen man eine gleiche rationale Zusammensetzungsformel gegeben hat, die ähnliche Lagerung der Moleküle voraus, so müßte die stärkste Contraction da stattfinden, wo die größte chemische Anziehungskraft beobachtet wird.

In welchem Maasse die Annahme zutrifft, ergibt sich aus der folgenden Tabelle. Dieselbe enthält eine Zusammenstellung derjenigen starren Chlorverbindungen, bei denen das specifische Gewicht der Verbindung wie der Bestandtheile bekannt ist¹⁾. Die Condensation wurde gefunden durch Vergleichung des aus dem specifischen Gewicht der Verbindung gefundenen Aequivalentvolumens mit dem durch Addition der Aequivalentvolumina der Bestandtheile berechneten. Das specifische Gewicht des Chlors ist nur für den flüssigen Zustand bekannt, und es geht also der durch die unbekannte Volumenänderung beim Eintreten in den starren Zustand entstehende Fehler durch die Rechnung, indessen wird das Resultat derselben nicht wesentlich verschieden, wenn man selbst eine im Verhältniß zu der an anderen Körpern beobachteten bedeutende Aenderung annimmt, da der Fehler jede einzelne Rechnung nach derselben Richtung hin ändert. Uebrigens wird dieser Punkt später weiter besprochen werden.

1) Einzelne Zahlen sind aus der Sammlung aller wichtigen Tabellen für Chemiker von R. Hoffmann entnommen; in derselben sind die Beobachter nicht angegeben, und daher sind diejenigen Zahlen, für welche dieselben nicht ermittelt werden konnten, mit einem Fragezeichen versehen.

Verbin- dung	Specifisches Gewicht	Beobachter	Aequivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdich- tung
K Cl	K = 0,865 Cl = 1,33 1,945	Gay-Lussac u. Thénard H. Lavy Kopp	39,12 = K 35,46 = Cl 74,58	45,23 = K 26,67 = Cl 38,34	71,90	1 : 1,88
Na Cl	Na = 0,972 2,15	Gay-Lussac u. Thénard Kopp	23 = Na 58,46	23,66 = Na 27,19	50,33	1 : 1,85
Ba Cl	Ba = 4,0 3,86	Clarke Boullay	68,5 = Ba 103,96	17,12 = Ba 28,93	43,79	1 : 1,63
Sr Cl	Sr = 2,54 2,803	? Karsten	43,84 = Sr 79,3	17,26 = Sr 28,29	43,93	1 : 1,55?
Ca Cl	Ca = 1,578 2,214	? Boullay	20 = Ca 55,46	12,67 = Ca 25,05	39,34	1 : 1,57?
Pb Cl	Pb = 11,445 5,68	Berzelius Karsten	103,56 = Pb 139,02	9,05 = Pb 24,48	35,72	1 : 1,46
Ag Cl	Ag = 10,48 5,46	Fahrenheit Karsten	108 = Ag 143,46	10,31 Ag 26,28	36,98	1 : 1,41
Hg Cl	Hg = 13,56 5,42	Karsten Boullay	100 = Hg 135,46	7,37 = Hg 24,99	34,04	1 : 1,36
Fe Cl	Fe = 6,03 2,528	Stahlschmidt Föhler	28 = Fe 63,46	4,81 = Fe 25,10	31,48	1 : 1,26

ihrer Verei
 das Volum
 des Chlorka
 gemein als
 begabten Ele
 rselben das
 gleicht man
 Gmelin's
 zusammenges
 s von den 3
 mnen übere
 orblei, Chlo
 lber, Chlor
 a statt. Doc
 lumen bei d
 r ungefähre.
 cht angeführ
 er Temperat
 Verdichtung
 auf gewöhn
 zhang der
 d ebenso zu
 zu Grunde g
 len, und bei
 r zum Was

ten Column
 n, das Quec
 lten Tabelle folgt das
 bestimmenden Zahlen
 n einander ab, so daß
 schieden sind.
 n für Chlorcalcium und
 bei der Schwierigkeit
 und Calcium und in
 cifischen Gewichts der-
 werden.

Vergleichungen des berechneten Volumens mit dem gefundenen für zusammengesetzte Körper sind mehrfach ausgeführt worden; aber in keiner dieser Arbeiten habe ich den Gedanken ausgesprochen gefunden, daß die Contraction mit der chemischen Verwandtschaft ab- und zunehme. Filhol (*Ann. d. chim. et phys.*, t. III, p. 21 (1847)) giebt an, daß bei chemisch ähnlichen Körpern die Verdichtung gleich stark ist und sieht darin ein Mittel das specifische Gewicht des einen zu berechnen, wenn das des anderen bekannt ist, jene Relation zwischen Verdichtung und chemischer Anziehungskraft erwähnt er nicht.

Berechnet man für die Bromverbindungen ganz in derselben Weise die Verdichtungen, indem man das specifische Gewicht des flüssigen Broms zu Grunde legt, so ergeben sich folgende Resultate:

Stellt man die Jodverbindungen zusammen und vergleicht die Verdichtungen, so findet man abnormals eine Bestätigung des ausgesprochenen Gesetzes, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Verbindung	Specificsches Gewicht	Beobachter	Aequivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
K J	J = 4,948 3,091	Gay - Lussac Boullay	J = 126,88 166,00	J = 25,64 53,70	70,87	1 : 1,32
Na J	3,45	Filhol	149,88	43,45	49,30	1,11
Ba J	4,917	Filhol	195,88	39,74	42,76	1,08
Pb J	6,11	Boullay	230,44	37,71	34,69	0,92
Hg J	6,32	Boullay	226,88	35,89	33,01	0,92
Ag J	5,61	Boullay	234,88	41,87	35,95	0,86



indung

lehnung ist verschie-
itsprechend der grö-
3romverbindung des
ebt sich ein anderes

n die gefundene spe-
rechnete, so hat man
usschließung der ge-
meinen Gesetze für
est, so ist die ange-
er Jodverbindungen
ht ein, wodurch eine
bei der das Resultat

1 Verbindungen des
einwirkende Ursache
g ein Maafs für die
es die obige Zusam-

• Verbindungen des
nliche Lagerung der
1 wahrscheinlich, und
• die Verdichtung der
stellen. Ein Hinder-
gen in der Verschie-
lichem das specifische
olumen der drei Ele-
Bestimmungen von
sen das Brom beim
sein Aequivalentvo-
kommt. In der fol-
Chlor eine ähnliche
a, so dafs dem Chlor,
dasselbe Aequivalent
hrieben ist, eine An-
sche Verhalten, son-
entsprechenden Ver-

bindungen gestützt wird. Das Aequivalentvolumen erleidet übrigens gegen das oben zu Grunde gelegte keine grofse Veränderung, und es ergibt sich auferdem, dafs diese Aenderung auf die vorliegenden Betrachtungen zunächst keinen wesentlichen Einfluss übt, indem die durch die Contraction bestimmte Reihenfolge nicht geändert wird.

Bei den Zahlen für die Verdichtung der Chlor- und Bromverbindungen sind die auf den flüssigen Zustand dieser Elemente sich beziehenden Zahlen in Klammern beigefügt.

Verbindung	Verdichtung
{ K Cl	1 : 1,85 (1,88)
{ K Br	1,44 (1,46)
{ K J	1,32
{ Na Cl	1,81 (1,85)
{ Na Br	1,47 (1,51)? ¹⁾
{ Na J	1,11
{ Ba Cl	1,59 (1,63)
{ Ba Br	1,31 (1,34)?
{ Ba J	1,08
{ Sr Cl	1,52 (1,55)?
{ Ca Cl	1,53 (1,57)?
{ Pb Cl	1,42 (1,46)
{ Pb Br	1,25 (1,29)
{ Pb J	0,92
{ Ag Cl	1,37 (1,41)
{ Ag Br	1,21 (1,25)
{ Ag J	0,86
{ Hg Cl	1,32 (1,36)
{ Hg Br	1,09 (1,13)
{ Hg J	0,92
{ Hg ₂ Cl	1,23 (1,26)
{ Hg ₂ Br	1,05 (1,09)
{ Hg ₂ J	0,96
{ Fe Cl	1,21 (1,26)
{ Cu ₂ Cl	1,22 (1,25)
{ • Cu ₂ J	0,76?

1) Die Fragezeichen sind aus demselben Grunde gesetzt wie oben.

Verhältnisse von C
 und anderen Elementen
 und Jod und d
 und oft bei gew
 en, ohne daß ein
 liche Verbindung
 von und Jod ein
 ie Reihenfolge C
 als es überhaupt
 vorstehend angefü
 iert sich aber die
 ensation. Diese U
 wesentlichste Stütze zur

verschiedene Elemente
 und so auch der Zahlen
 von Chlor, Brom
 n angegebenen Zahlen
 vorhanden.

en, für welche die zur
 Data vorhanden sind,
 n lassen sich noch die
 sehen. Sie sind in der

Verbindung	Spezifisches Gewicht	Beobachter	Äquivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
K S	2,07 = S 2,180	Marchand und Scheerer Fihol	16 = S 55,12	7,73 = S 25,88	52,96	1 : 2,06
Na S	2,471	Fihol	39	15,78	31,39	1,99
Ni S	8,975 = Ni 5,65	Rammelsberg Rammelsberg	29 = Ni 45	3,23 = Ni 7,95	10,96	1,38
Fe S Fe S ₂	4,4 5,0 Schwefelkies	?	44 60	10 12	12,54 20,27	1,25? 1,69
Mn S	6,85 = Mn 4,025 Manganblende	Bergmann	27,6 = Mn 43,6	4,03 = Mn 10,3	11,76	1,14
Cu ₂ S Cu S	5,977 4,16	Karsten Karsten	79,44 47,72	13,12 11,47	14,83 11,28	1,13 0,98

Verbindung	Specificches Gewicht	Beobachter	Äquivalent	Gefundenes Volumen	Berechnetes Volumen	Verdichtung
Pb S	7,505	Karsten	119,56	15,93	16,78	1 : 1,06
Zn S	6,915 = Zn	Karsten	32,5 = Zn	4,7 = Zn	12,43	1,05
	4,07 (3,924) Blende		48,5	11,92		
Hg S	8,06	Karsten	116	14,39	15,01	1,05
Sn S	7,29 = Sn	Karsten	58 = Sn	7,96 = Sn	15,69	1,03
Sn S ₂	5,267 4,6	Boullay Karsten	74 90	15,27 19,57	28,42	
Ag S	6,85	Karsten	124	17,71	18,04	1,02
As S ₂	5,76 = As	Lavoisier	75 = As	12,59 = As	35,78	1,01
As S ₃	3,48 3,544	Mohr Karsten	123 107	85,86 30,19	28,05	

Im Allgemeinen stimmen die aus dieser Tabelle zu machenden Folgerungen mit der Erfahrung ¹⁾ überein, nur dem Zink schreibt man wohl eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel zu. Auffällig könnte auch die starke Condensation von Zweifach-Schwefeleisen und Zweifach-Schwefelzinn im Vergleich zu Einfach-Schwefeleisen und Einfach-Schwefelzinn erscheinen, während doch die beiden ersteren beim Erhitzen zersetzt werden, die letzteren nicht, indessen ist einmal die Gruppierung der Moleküle bei diesen Körpern eine verschiedenartige, und sie sind nach den früheren Ausführungen nicht nothwendig mit den anderen zusammenzustellen, und auf der anderen Seite ist zu bedenken, daß die berechnete Verdichtung, wie schon früher hervorgehoben ist, die Anziehung bei gewöhnlicher Temperatur angiebt. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigen sich aber Zweifach-Schwefeleisen und Zweifach-Schwefelzinn in der That als die festeren Verbindungen, sie werden ungleich schwerer durch Säuren zersetzt.

Eine Vergleichung der Schwefelverbindungen und der Verbindungen des Chlors, Broms und Jods anzustellen dürfte nicht statthaft seyn, da die Atomwärme des Schwefels wesentlich geringer ist als die von Chlor, Brom und Jod unter denselben Verhältnissen. Vielleicht ist in Folge dieser geringeren specifischen Wärme die Condensation beim Schwefel verhältnißmäßig stärker. So finden wir für Schwefel die grössere Verdichtung und doch erscheint die Affinität zwischen Chlor und Kalium grösser als zwischen Schwefel und Kalium, wenn auch ein bestimmtes Urtheil darüber nicht abgegeben werden kann.

Wenn man, gestützt auf die angeführten Thatsachen, das Gesetz verallgemeinert, so läßt es sich folgendermaassen aussprechen:

Von zwei ähnlich constituirten starren Körpern hält derjenige die Bestandtheile inniger gebunden, bei dessen Bildung die grössere Verdichtung stattfand.

1) Die von Bergmann auf trockenem Wege durch Erhitzen gewonnenen Resultate weichen nur für Nickel, das nach demselben auf Silber folgt, wesentlich ab.

unveränderte Atomwärme ist dabei unerlässliche
Voraussetzung. Sind nun z. B. drei Elemente gegeben, und
1 das specifische Gewicht derselben für sich und
2 die Dichte der Verbindung, so läßt sich, wenn nicht alle drei in Ver-
rechen, vorausbestimmen, welche beiden sich ver-
ändern.

Wenn man den Grad der Verdichtung der chemischen
Verbindung proportional, so könnte man Zahlen für das
Verhältniß der Anziehungskraft bei den einzelnen Verbin-
dungen gewinnen. Legt man das für Chlor im starren Zu-
genommene Aequivalentvolumen zu Grunde und
die Anziehungskraft zwischen Chlor und Kalium = 100,
so erhält man sich für die übrigen Elemente folgende Zahlen

$$K = 100$$

$$Na = 98$$

$$Ba = 87$$

$$Pb = 77$$

$$Ag = 74$$

$$Hg = 71 \text{ (Hg Cl)}.$$

Vorstellung von dieser verschiedenen Contraction
läßt sich in folgender Weise bilden. Denkt man
an die kleinsten Theilchen der Elemente mit ihren Wärme-
kugeln von verschiedener Größe, so könnte
man annehmen, daß die Kugeln des einen Elements
füllen, daß sie nur die Zwischenräume zwischen den
andern füllen, es wäre dann das Volumen des einen
bei der Vereinigung verschwunden, ja sogar
bei der größeren Nähe der Massentheilchen noch
eine Verdichtung eintreten. Wären hingegen die
für beide Elemente gleich, so könnte keine Con-
traction stattfinden. Von der Verschiedenheit der Kugeln
hängt die Verschiedenheit der Verdichtung abhängig

Das Gesetz auch für flüssige Körper, bei denen die
Voraussetzung zutrifft, Gültigkeit habe, war wegen
der Data nicht zu ermitteln, doch zeigte sich z. B.

bei zwei ganz complicirten Verbindungen, Butylbromür und Butyljodür, für erstere eine stärkere Zusammenziehung.

Da die Volumenänderungen für sich verbindende Gase sehr genau bestimmt sind, so würde die Gültigkeit des ausgesprochenen Gesetzes für diese Körper sich leicht ermitteln lassen; aber eine Vergleichung der Atomwärme der unverbundenen und der in Verbindung getretenen Gase zeigt, daß die Atomwärme bei der Vereinigung vielfach wesentlich und in ganz verschiedenem Grade geändert wird. Die Unveränderlichkeit oder doch wenigstens gleichmäßige Aenderung der Atomwärme ist aber nothwendige Voraussetzung, und so kann das angegebene Princip auf gasförmige Körper nicht angewandt werden.

VIII. *Ueber Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trockenem Wege; von G. Rose.*

(Aus d. Monatsbericht. d. Berlin. Akademie, Juni 1869).

Man hat in der neuern Zeit Kieselsäure mehrfach in krystallisirter Form, wenn auch stets nur in sehr kleinen mikroskopischen Krystallen dargestellt, doch gelang dies stets nur auf nassem, nie auf trockenem Wege. So stellte Senarmont¹⁾ sie dadurch dar, daß er eine Auflösung von Kieselsäure in verdünnter Chlorwasserstoffsäure in einer verschlossenen Glasröhre einer Hitze von 200 bis 300° aussetzte, worauf sich die Kieselsäure als sandiges Pulver abschied, das unter dem Mikroskop betrachtet aus lauter durchsichtigen deutlich erkennbaren Krystallen in der Form des Quarzes bestand. Daubrée, nachdem er früher schon Quarz in undeutlich krystallinischem Zustande durch Zersetzung von Chlor- oder Fluorkieselgas durch Wasserdämpfe in einer glühenden Porcellanröhre dargestellt hatte, erhielt

1) *Ann. de chim. et de phys.* 1851, Bd. 32, S. 142.

später noch etwas grössere, bis 2 Millimeter lange Krystalle auch in der Form des Quarzes, als er gewöhnliches Glas durch Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck zersetzte¹⁾. Wenn man den Quarz für sich allein bei hoher Hitze schmelzt, so bildet er beim Erkalten ein Glas. Da aber krystallisirte Kieselsäure wie Quarz als Gemengtheil von Gebirgsarten vorkommt, die wie Trachyt, Granit, Quarzporphyr in Lavaströmen, oder, in Spalten anderer Gesteine eingedrungen, als Gesteinsgänge vorkommen, also früher flüssig gewesen seyn müssen, so sollte man voraussetzen können, daß der Quarz sich auch durch Schmelzung, oder auf trockenem Wege bilden könne. Ich hatte deshalb in dieser Hinsicht schon früher Versuche angestellt und beschrieben²⁾, die es wahrscheinlich machten, daß sich Quarz oder wenigstens eine krystallisirte Kieselsäure auf trockenem Wege bilden könne. Ich zeigte, daß die Kieselsäure, die sich beim Schmelzen der Silicate mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr ausscheidet, krystallinisch und keine gewöhnliche amorphe Kieselsäure sey, da sie sich in Kalilauge nicht auflöst; aber sie scheidet sich hierbei in so kleinen, zusammengehäuften Krystallen aus, daß ich über ihre Form auch bei starker Vergrößerung unter dem Mikroskop nichts ausmachen konnte. Auch selbst bei Schmelzungen größerer Mengen im Platintiegel über der Gasflamme waren die Resultate nicht anders, und als ich ein Gemenge von geschmolzenem Phosphorsalz mit Adular, beide gepulvert und wohl gemengt im Platintiegel, dem Feuer des Porcellanofens aussetzte, zersetzte bei der großen Hitze des Porcellanofens das Platin des Tiegels das Phosphorsalz, der ganze Tiegel floß zu einem ganz krystallinischen Phosphorplatinregulus im Innern der übrigen verschlackten Masse zusammen; der Versuch gelang nicht.

Ich mußte diese Versuche unterbrechen, und habe sie später wieder aufgenommen, ohne im Stande zu sein, sie jetzt ganz zu Ende zu führen, was ich mir für eine spätere Zeit vorbehalte. Sie haben indessen jetzt schon zu einem

1) *Comptes rendus* von 1857, Bd. 45, S. 792.

2) Monatsberichte der Akademie von 1867, S. 140.

Resultate geführt, das ich nicht unterlassen wollte, der Akademie vorzulegen. Ich habe die Schmelzversuche im Feuer des Porcellanofens der hiesigen Königl. Porcellanmanufactur fortgesetzt, was mir wie früher durch die große Bereitwilligkeit sowohl des Directors der Manufactur, des Hrn. Geh. Rathes Möller, als auch der Arkanisten, der HHrn. Dr. Elsner und Herzog möglich war. Zuerst wurde wieder Phosphorsalz mit Adular geschmolzt; wie früher drei Raumtheile des geschmolzenen und zerriebenen Salzes mit einem Raumtheile des zerriebenen Adulars, doch geschah diesmal die Schmelzung in einem Tiegel von Biscuit. Die Masse war gut geschmolzen; sie wurde in dem Tiegel mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure begossen, und warm gestellt, wodurch sie sich nach einiger Zeit unter Hinterlassung eines schneeweissen erdigen Rückstandes auflöste, welcher filtrirt und ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroskop betrachtet, kann man sehen, daß er aus lauter einzelnen oder mit andern verbundenen durchsichtigen sechsseitigen Tafeln besteht, die regelmässig sind, da sie im polarisirten Licht sich wie einaxige Krystalle verhalten; bei der Dünnhheit der Krystalle sieht man bei denen die mit der Hauptfläche der Tafel horizontal liegen, kein Ringsystem und im Innern desselben keine Farben, aber sie erhellen nicht, oder nur wenn sie in schiefer Lage liegen, das durch gekreuzte Nicols hervorgerufene Dunkel des Gesichtsfeldes. Ihr specifisches Gewicht wurde in einem Versuche 2,311, bei einer Wiederholung mit demselben Material 2,317 gefunden. Zu dem erstern Versuche wurden 3,1004 Grammen, zu dem letztern zufällig eine fast gleiche Menge 3,1028 Gr. genommen. Ich halte das letztere Resultat für das genauere.

Die auf diese Weise erhaltene Kieselsäure hat also alle Eigenschaften des Tridymits oder der Kieselsäure in der vom Quarz verschiedenen Form, wie sie inzwischen von vom Rath in den Drusen des Trachyts von Pachuca in Mexico entdeckt¹⁾, und auch später von Sandberger in

1) Vergl. die Monatsberichte der Akademie von 1868, S. 201 und Pogendorff's Ann. von 1868, Bd. 135, S. 437.

den Trachyten vom Mont Dore und vom Siebengebirge aufgefunden ist. vom Rath giebt das specifische Gewicht des natürlichen Tridymits nach drei Versuchen mit verschiedenen Mengen zu 2,316, 2,312 und 2,295 an; die beiden ersten Zahlen sind mit denen, die ich gefunden, fast übereinstimmend.

Der von mir dargestellte Tridymit ist in Auflösungen von Kalihydrat und kohlensaurem Natron nicht völlig unlöslich, wie dies ja auch selbst der Quarz nach den Versuchen meines Bruders nicht ist¹⁾, aber sie ist doch nur sehr schwer auflöslich. Ich habe den künstlich dargestellten, selbst schon als feines Pulver erscheinenden Tridymit noch weiter im Achatmörser zerrieben, und eine Stunde mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, ohne daß ich sah, daß sich die angewandte Menge merklich verminderte. Das filtrirte kohlensaure Natron gab mit Chlorwasserstoffsäure gar keinen Niederschlag; das entstandene Chlornatrium aber zur Trockniß abgedampft, liefs bei der Wiederauflösung in Wasser, einen geringen Rückstand von Kieselsäure. Wenn daher vom Rath angiebt, daß der natürliche Tridymit in kohlensaurem Natron vollkommen auflöslich ist, so hat er offenbar nur kleine Mengen feingeriebenen Tridymits mit vielem kohlensauren Natron gekocht, was um so wahrscheinlicher ist, da der natürliche Tridymit bis jetzt nur in sehr geringer Menge vorgekommen ist; diese geringe Menge kann recht gut von dem kohlensauren Natron aufgelöst seyn, und der Tridymit auf diese Weise auflöslicher erscheinen, als er in der That ist.

Ich habe nun statt des Adulars pulverförmige amorphe Kieselsäure genommen, die aus kieselsaurem Natron durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt war, und ich der Güte des Hrn. Rammelsberg verdanke. Es wurden wieder 3 Raumtheile geschmolzen und zerriebenen Phosphorsalzes mit einem Raumtheil Kieselsäure im Biscuitiegel dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt; die Masse war wiederum gut geschmolzen, und in ihr hatten sich wie-

1) Vergl. Pogg. Ann. von 1859, Bd. 108, S. 17.

der die Krystalle ausgeschieden, die durch Auflösung in heissem Wasser getrennt wurden. Das erhaltene Pulver unter dem Mikroskop betrachtet, bestand aus noch größeren sechsseitigen Tafeln wie früher, die auch häufig regelmässig baumförmig oder auf eine Weise gruppirt waren, die vielleicht der, die bei den natürlichen Krystallen vorkommt, und worauf sich der dieser Kieselsäure von vom Rath gegebene Name bezieht, entspricht, was noch weiter zu untersuchen ist.

Ich habe nun noch andere Auflösungsmittel für die Kieselsäure versucht; zuerst kohlen saures Natron. Da gleiche und doppelte Gewichtsmengen von Kieselsäure mit geglühtem kohlen sauren Natron im Platintiegel im Porcellanofen geschmolzen, wie ich fand, immer nur ein ganz klares Glas gaben, so wurde nun ungefähr die dreifache Menge Kieselsäure 8,4580 Grammen auf 2,9164 kohlen sauren Natrons genommen. Ich erhielt wieder ein klares Glas, in welchem nun aber kleine etwas graulichweisse schwach durchscheinende Kugeln porphyrartig eingemengt waren; sie hingen größtentheils an der Oberfläche des Glases, ragten hier aber nicht aus demselben hervor, sondern waren an der ganz ebenen Oberfläche wie abgeschnitten. Andere im Innern waren ganz rund, wenn sie sich nicht berührt, und dadurch in der Ausbildung gestört hatten. Im Bruch sind sie dicht; kleine Bruchstücke unter dem Mikroskop erscheinen feinkörnig. Das Glas, worin die Kugeln lagen, ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich; mechanisch war es von ihnen nicht völlig zu trennen; ich habe daher die Kugeln nur möglichst vom Glase befreit, und sie mit dem nun noch anhängenden Glase, sowie auch dieses selbst gewogen. Ich fand so das specifische Gewicht der Kugeln 2,373, das Gewicht des Glases 2,391. Man kann hiernach wohl annehmen, daß die Kugeln Tridymit sind, und daß das hohe specifische Gewicht nur durch das anhängende Glas, welches schwerer als der Tridymit, hervorgebracht ist.

Da ich schon früher gesehen hatte, daß Wollastonit geschmolzen, ein Glas giebt, so habe ich auch diesen als

Schmelzmittel versucht. 4 Raumtheile des zerriebenen Wollastonits von Perhenniemi in Finnland wurden mit 1 Raumtheil amorpher Kieselsäure gut gemengt, und im Biscuittiegel im Porcellanofen geschmolzen. Es bildete sich ein grünliches Glas, ganz erfüllt mit großen mit bloßen Augen deutlich erkennbaren tafelfartigen Krystallen, die sich gruppenweise radial verbunden hatten, wie es schien ganz nach Art des natürlichen Tridymits. Die sechsseitigen Tafeln stehen senkrecht zur Oberfläche des Glases, doch liegen einzelne horizontal auf der Oberfläche zerstreut. Sie erscheinen noch deutlicher in dünn geschliffenen Platten unter dem Mikroskop, sind aber auch hier ungeachtet ihrer Größe, ihrer Form nach nicht genauer zu bestimmen, da sie von dem umgebenden Glase, das von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird, nicht getrennt werden können¹⁾. Dessen ungeachtet kann man wegen der Aehnlichkeit der Form nicht zweifeln, daß die Krystalle Tridymit sind, der sich also auch auf diese Weise gebildet hat.

Da die Titansäure sich bei der Schmelzung mit Borax ganz anders verhält wie bei der Schmelzung mit Phosphorsalz, und sich im erstern Falle beim Erkalten der geschmolzenen Masse Krystalle von Titansäure in der Form des Rutils, im letztern Falle in der Form des Anatases ausscheiden²⁾, so schien es mir nöthig auch die Kieselsäure noch mit Borax dem Feuer des Porcellanofens auszusetzen. Ich schmelzte daher Boraxglas zuerst mit der doppelten Menge Kieselsäure, nämlich 4,4310 Grammen mit 8,2867 Gr. Kieselsäure, erhielt aber auf diese Weise nur ein ganz klares wasserhelles Glas³⁾. Dasselbe wurde daher wieder fein

1) Das Glas, worin die Krystalle liegen, ist daher wahrscheinlich kein neutrales Silicat mehr, wie der Wollastonit; doch ist zu bemerken, daß der im Porcellanofen zu Glas geschmolzene reine Wollastonit, wenn auch fein zerrieben, von heißer Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig angegriffen wird, während doch der krystallisirte mit Leichtigkeit damit gelatinirt.

2) Vergl. die Monatsberichte der Akademie vom 1867, S. 130 und S. 450.

3) Die Kieselsäure verhält sich also gegen Borax ganz anders wie die Thonerde. Um Krystalle von dieser zu erhalten, schmelzte Ebelmen

zerrieben, und mit 5,0200 Grammen neuer Kieselsäure gemengt, so daß also, wenn sich bei der ersten Schmelzung von dem Borax nichts verflüchtigt hatte, 4,4310 Borax mit 13,3067 Kieselsäure geschmolzt wurden. Es entstand nun ein Glas, das voller kleiner Blasen ist, und deshalb etwas opalisirt; auf ihm hatte sich zum Theil eine dünne schneeweiße Decke gebildet, die aus schmalen Streifen besteht, welche wiederum aus faserigen, horizontal liegenden Theilen zusammengesetzt ist, die auf den Rändern der Streifen senkrecht stehen. Der äußere Streifen ist dem Rande der Decke parallel, die innern liegen unregelmäßig. Das Glas ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich, doch konnte durch Kochen damit ein Theil der Decke getrennt werden, wobei dieser in kleine Theile zerfiel. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigen sich nun die Formen des Tridymits. Krystalle sind hier nicht einzeln zu sehen, das was dem bloßen Auge als Fasern erscheint, besteht aus einer Gruppierung von Krystallen; aber diese Gruppierung und das was von der Form der einzelnen Krystalle zu sehen ist, ist ganz dem ähnlich, was sich bei der Schmelzung der Kieselsäure mit Phosphorsalz bildet, so daß auch hier nur Tridymit entstanden war.

Tridymit bildet sich aber nicht bloß durch Ausscheidung aus einem Flussmittel, sondern auch durch einfaches starkes Glühen sowohl der amorphen wie auch der rhomboëdrischen Kieselsäure. Diefß geht schon aus den Versuchen meines Bruders bestimmt hervor. Mein Bruder hatte 1859 die merkwürdige Entdeckung gemacht, daß der Quarz durch bloßes starkes Glühen, ohne an absolutem Gewicht abzunehmen, sein spec. Gew. bedeutend vermindere, während sich das des Opals etwas vergrößere¹⁾. Fein gepulverter

4 Theile zerriebenen Boraxglases mit 1 Theil Thonerde *), worauf sich beim Erkalten sehr deutliche Krystalle in der Form des Corundes ausschieden. Bei früheren Versuchen hatte er weniger Borax genommen, doch war dabei die Masse nicht zum völligen Fluß gekommen.

*) Vgl. *Annales de chimie et de physique* 1851, Bd. 33, S. 63.

1) Vergl. H. Rose über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure in diesen Ann. von 1859, Bd. 108, S. 1.

Bergkrystall mit einem specifischen Gewichte 2,651 dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, sinterte zu einem Kuchen zusammen, der sich aber leicht zerdrücken liefs; sein spec. Gew. war dadurch auf 2,394 und nach einem nochmaligen Erhitzen auf 2,329 gesunken¹⁾. Amorphe Kieselsäure, wie sie bei den Analysen der Silicate gewonnen wird, mit dem specifischen Gewichte 2,2, erhielt durch das Brennen im Porcellanofen das höhere spec. Gew. 2,311. Dieselbe durch Zersetzung von Fluorkieselgas vermittelt Wasser dargestellt, mit dem spec. Gew. 2,2 erhielt durch anhaltendes Weifsglühen ein spec. Gew. 2,301 und dann weiter dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt das spec. Gew. 2,291²⁾. Infusorienerde aus der Lüneburger Haide mit Chlorwassersäure und Wasser gereinigt, von dem spec. Gew. 2,2, im Feuer des Porcellanofens das spec. Gew. 2,803³⁾. Da damals der Tridymit noch nicht bekannt war, und man nur von den beiden Zuständen der Kieselsäure, dem amorphen des Opals, und dem krystallinischen des Quarzes Kenntnifs hatte, so schlofs mein Bruder aus seinen Versuchen, dafs durch blofs starkes Glühen im Porcellanofen der gepulverte Bergkrystall sich in amorphe Kieselsäure umändere, und das spec. Gew. der amorphen Kieselsäure bis zu 2,3 hinaufgehen könnte. Indessen ist die im Porcellanofen geglühte amorphe Kieselsäure nicht mehr amorph, und der geglühte Quarz noch krystallinisch, da beide, eine Einwirkung auf das polarisirte Licht zeigen und bei gekreuzten Nicols heller erscheinen als der verdunkelte Grund, auch nach Beseitigung des Lichts durch reflectirende Flächen. Beide sind ferner in kohlensaurem Natron nur sehr wenig auflöslich, und da auch das specifische Gewicht ganz übereinstimmend mit dem des Tridymits ist, so ist auch anzunehmen, dafs alle diese Substanzen in der Hitze des Porcellanofens in diesen Zustand übergegangen sind⁴⁾.

1) Diese. Ann. Bd. 108, S. 7.

2) A. a. O. S. 16.

3) A. a. O. S. 14.

4) Feuerstein und Hyalith machen scheinbar eine Ausnahme, indem ihr

Mein Bruder hatte auch die Veränderungen untersucht, die der Quarz des Granits im Feuer des Porcellanofens erleidet. Ich hatte schon vor langer Zeit den Granitit von Warmbrunn¹⁾ im Porcellanofen schmelzen lassen, und hatte dazu denselben in kleine Stücke zerschlagen, und diese theils in einem Platin-, theils Kohlen- oder Biscuittigel gethan. Es waren aber auf diese Weise nur die Silicate des Granites zu einem graulichschwarzen blasigen Glas geschmolzen; der Quarz war, in seiner Form erhalten, und nur in seiner Beschaffenheit verändert, schneeweiss und feinkörnig geworden, von dem Glase wie früher von den übrigen Gemengtheilen umschlossen geblieben. Mein Bruder hatte den so veränderten Quarz aus dem Glase ausgesucht und sein specifisches Gewicht bestimmt; er fand es in Stücken gewogen 2,337, und zu feinem Pulver zerrieben 2,352. Auch diesen so veränderten Quarz hielt mein Bruder für amorphe Kieselsäure; das hohe specifische Gewicht zeigt, daß es Tridymit sey. Ich habe von dem im Porcellanofen geschmolzenen Granitit von Warmbrunn ein dünnes Plättchen zur Untersuchung unter dem Mikroskop schleifen lassen, und ebenso von einem im Porcellanofen geschmolzenen eigentlichen Granit von Annaberg in Sachsen²⁾, der im

spec. Gew. nach dem Brennen nicht ganz das des Tridymits ist. Feuerstein der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, wurde weiss und mürbe, so daß er sich leicht im Mörser zerreiben liess, und sein spec. Gew. war dadurch bis auf 2,237 gesunken^{*)} und beim Hyalith von Waltsch in Böhmen mit einem spec. Gew. von 2,16 bis 2,15 nach Graf Schaffgotsch (er enthält 3 Theile Wasser) stieg das spec. Gew. nur auf 2,20.^{**)} Indessen ist der Feuerstein wohl keine ganz reine Kieselsäure, auch betrug sein spec. Gew. im ungeglühten Zustande nur 2,591, und der Hyalith, der sich beim Glühen sehr aufbläht, bildete eine poröse schwammige Masse mit glasartigen Stellen, war also nicht vollständig verändert, und sein spec. Gew. deshalb und auch wohl wegen seiner Porosität, ungeachtet er als Pulver gewogen wurde, zu gering ausgefallen.

^{*)} A. a. O. S. 8.

^{**)} A. a. O. S. 21.

- 1) Er ist durch die Abwesenheit des weissen Glimmers ausgezeichnet, und enthält nur schwarzen Glimmer.
- 2) Der vorzugsweise weissen Glimmer enthielt, und den ich der freundlichen Theilnahme des Hrn. Dr. Elsner verdanke.

des Porcellanofens dieselben Veränderungen erlitten nur war das Glas, wegen der fast völligen Abwesen-
 les schwarzen Glimmers im Granit, nur lichte graulich-
 geworden. Die Quarzstücke des geschmolzenen Gra-
 und Granits erschienen unter dem Mikroskop nun ek-
 örnig, und zeigten eine deutliche Einwirkung auf das
 isirte Licht. In dem Glase des geschmolzenen Granits
 Annaberg liegen aber andere kleine nadelförmige was-
 lle Krystalle theils einzeln zerstreut, theils sich um die
 n des Glases radial, zum Theil auch tangential verbrei-
 ohne aber in dieselben hineinzuragen. Sie gleichen
 den nadelförmigen Krystallen, die in der Lava von
 oessa bei Santorin in großer Menge eingewachsen sind
 sich in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop zeigen¹⁾,
 von Zirkel auch noch in vielen andern eruptiven Ge-
 en beobachtet sind. Man kann selten die Endigung der
 sichtigen Krystalle deutlich erkennen, doch sieht man
 ilen hier eine Zuschärfung, und die Krystalle erscheinen
 e langgezogene Sechsecke. Da die sechsseitigen Tafeln
 bestimmt hexagonalen Krystallen, wie z. B. von Eisen-
 und einaxigem Glimmer, wenn sie eingewachsen vor-
 en, sich oft zu langgezogenen Krystallen ausdehnen²⁾,
 onnte es wohl seyn, daß diese auch hier der Fall wäre,
 die Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Anna-
 wie in der Obsidian oder Pechsteinlava von Aphroessa
 mit sind. Es wären diese dann der Theil des Quar-
 der von dem Glase der Silicate aufgelöst und beim
 lten wieder ausgeschieden wäre, während der übrige
 lgelöst gebliebene Quarz nur mit Beibehaltung der Form
 ridymit ungeändert ist.

Um zu bewirken, daß der sämtliche Quarz sich auflöse,
 ich den Granitit von Warmbrunn zu einem ganz fei-
 Pulver zerrieben, und ihn so im Biscuittiegel dem Feuer
 Porcellanofens ausgesetzt. Ich erhielt nun ein schwar-

ergl. die Beschreibung und Zeichnung dieser Krystalle von Zirkel in
 onhard's und Geinitz Jahrbuch von 1866, S. 769.

ergl. die Monatsberichte d. Berl. Akad. von 1869, S. 345 u. 353.

zes, an den Kanten mit grünem Lichte durchscheinendes Glas, das wenn auch noch voller Blasen, doch vollständig geschmolzen war, und die größte Aehnlichkeit mit Obsidian hatte, der ja auch nichts anderes als geschmolzener Trachyt, der Granit der neuern Zeit ist. Der Quarz hatte sich vollständig aufgelöst, aber die nadelförmigen Krystalle des geschmolzenen Granits von Annaberg wie auch andere Ausscheidungen waren auch in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop nicht sichtbar. Sie hatten sich auch bei der ersten Schmelzung des Granits von Warmbrunn nicht gezeigt, und mit dem Granit von Annaberg habe ich die Versuche nicht wiederholt. Wenn nun auch die ausgeschiedenen Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg Tridymitkrystalle seyn sollten, so wäre es doch nicht unmöglich, daß sich auf diese Weise unter Umständen auch Quarzkrystalle bilden, denn sie finden sich, wenn auch nur sparsam, in dem Pechstein von Meissen, dem Perlstein von Tokey und zuweilen auch in Obsidian. In dem Berliner mineralogischen Museum befindet sich ein solcher von Humboldt gesammelter Obsidian von Zimapan in Mexico, in dem Krystalle von glasigem Feldspath, Oligoklas und Quarz, und letzterer in deutlichen Hexagondodecaëdern und in nicht unbedeutender Menge eingeschlossen sind, und ein anderer Obsidian, angeblich aus Telkobanya in Ungarn, mit fast zollgroßen deutlich fasrigen Sphärolithkugeln ganz erfüllt, der kleine Drusen von deutlichen durchsichtigen Quarzkrystallen enthält.

Die Umänderung in Tridymit erleidet der Quarz doch nur wenn er gepulvert, oder wie beim Schmelzen des Granits in kleinen Stücken angewandt wird. Große durchsichtige Quarzkrystalle erleiden diese Veränderung unter denselben Umständen nicht. Mein Bruder hatte einen wasserhellen Bergkrystall dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt ¹⁾; Form, Durchsichtigkeit und spec. Gew., das vor dem Brennen 2,651 und nach demselben 2,650 gefunden wurde, waren gleich geblieben, die ganze Veränderung, die wahrge-

1) A. a. O. S. 6.

werden konnte, bestand nur in einigen Sprüngen, erhalten hatte. Kleinere Krystalle von derselben wie nach unten zu, wo sie aufgewachsen hatten, nur einseitig waren, hatten auch am obern Ende nur einseitig erhalten, am untern Ende waren sie undurchsichtig und sprüngiger geworden, so daß sie sich mit dem Finger leicht zerbröckeln ließen; sie waren hierin etwas in ihrer Beschaffenheit verändert worden, spec. Gew. anzeigte, welches, nachdem die zerbröckelten fein zerrieben waren, nur zu 2,613 gefunden. Mein Bruder erklärt dieses Verhalten durch die Umstände, die bei den aufgewachsenen Krystallen am obern Ende vorkommen, und die Ursache ihrer Undurchsichtigkeit an diesen Theilen wären, indem sie die Einwirkung der Hitze erleichterten, welche durch das Pulvern des Minerals noch vermehrt würde. Es ist indessen merkwürdig, wie verschieden die verschiedenen Abänderungen des Minerals sich in der Hitze verhalten. Während kleine durchsichtige Quarzkrystalle von Marmorosch im Platintiegel über einer Flamme $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, sich gar nicht verändern, ein klarer durchsichtiger Quarzkrystall, wie er auf einem Gestein aufsitzen, in den Höhlungen der Mandelsteine vorkommt, und ein ebenso vorkommender Amethyst aus Brasilien ganz schneeweiß, der erstere durch und der letztere nur auf der Oberfläche und im Innern gelblich wird. Ein großer klarer Bergkrystall mit noch etwas Quarzmasse der Unterlage von Jerischau in Böhmen, erlitt im Porcellanofen nur die Veränderungen, die mein Bruder beschrieben hat; ein ganz klares Bruchstück eines größten Krystalls aus der Schweiz blieb durchsichtig, und erhielt nur unbedeutende Sprünge, ein Bruchstück eines großen Krystalls von Amethyst aus Brasilien, oder von dem Amethyst wie er auf einem Quarz aufgewachsen in Wiesenbad bei Annaberg vorkommt, oder durchsichtige Quarzkrystalle auf einem Gestein von Chalcedon aus Island durch und schneeweiß, rissig, und in Tridymit umgewandelt.

werden. Bei dem Bergkrystalle aus der Schweiz kann man aber deutlich sehen, wie die Umänderung in Tridymit vor sich geht. Auf manchen Sprüngen, die der durchsichtige Krystall erhalten hatte, kann man beobachten, daß sich schon deutliche Täfelchen von Tridymit gebildet haben, die schon mit bloßen Augen zu erkennen sind. Auch im Innern sind außer den größern, längere Strecken durchsetzenden Sprüngen ganz kleine entstanden, bei denen man zweifelhaft wird, ob es wirklich Sprünge oder nicht ganz dünne Täfelchen von entstandenem Tridymit sind; sie spielen Farben, was von Sprüngen wie von dünnen Krystallen herrühren kann, zuweilen sieht man aber unter diesen feine weiße Ringe, die wie eine anfangende Bildung von Tridymit erscheinen. Wie dem auch seyn mag, so entstehen immer erst vor der Bildung des Tridymits im Quarz Spalten, auf denen nun der specifisch leichtere Tridymit Raum erhält sich zu bilden. Die leichte Umwandlung des Amethystes und des Quarzes auf Chalcedon in den Blasenräumen des Mandelsteines erklärt sich nun auch dadurch, daß dies sämtlich Zwilling-Krystalle sind, die aus Lagen von rechten und linken Krystallen bestehen, wodurch also wohl schneller Sprünge im Innern entstehen, und so auch schneller Tridymit gebildet werden kann. Dies Schneeweißwerden der durchsichtigen Quarzkrystalle aus dem Mandelstein beim Glühen erfolgt aber so sicher, daß man dadurch leicht diese Quarzkrystalle von den übrigen durchsichtigen Quarzkrystallen unterscheiden kann.

Aus dem Angeführten ergibt sich, daß die Darstellung der Kieselsäure in ihren drei heteromorphen Zuständen, als Quarz, Tridymit und Opal auf trockenem Wege bis jetzt nur bei den beiden letztern gelungen ist; bei dem Opal durch Schmelzung der Kieselsäure, bei dem Tridymit durch bloße Glühung derselben, oder durch Ausscheidung derselben aus einem Flussmittel bei seiner Erkaltung. Ob nun der Quarz, der specifisch schwerste, bei noch geringerer Temperatur oder durch viel langsamere Erkaltung eines Flussmittels sich darstellen läßt, muß weiteren Versuchen

bleiben. Aber anzunehmen, daß weil er bis-
ocknem Wege nicht dargestellt ist, er sich auf
se nicht darstellen lasse, wäre doch ein übereil-

Nachtrag.

ber das Vorkommen des Tridymits in der Natur.

Tridymit scheint häufiger in der Natur verbreitet
als nach den bisherigen Erfahrungen angenommen
wird. Er findet sich nicht bloß in vulkanischen
Gesteinen, sondern auch in Mineralien, die auf nassem
Wege gebildet sind. Der Opal verschiedener Gegenden ist
mit einkristallinen Krystallen von Tridymit oft ganz er-
füllt. So der Opal von Kosemütz in Schlesien, der in Gän-
zwittertem Serpentin vorkommt, der Opal (Kacho-
pale) in geraden Lagen mit Chalcedon wechselt aus
St. Veit in Kärnthen, Kaschau in Ungarn und
der Opal von Zimapan in Mexico. An den ersteren
erscheint er in rundlichen tafelartigen Krystallen,
an den letzteren in kleinen sechsseitigen Prismen mit gera-
den Kanten, die sehr hübsch ausgebildet sind, aber hohl
mit Opalmasse ausgefüllt zu seyn scheinen. Der Opal
enthält durch diese Einnengung mehr oder weniger von
Tridymit, der von Mexico ist ganz schneeweiß
mit den Kanten durchscheinend, enthält aber ganz
weiße wasserhelle Stellen, die frei von eingemeng-
ten Krystallen sind und merkwürdiger Weise an den schnee-
weißen Stellen abschneiden. Bei der Auflösung des Opals
bleiben die eingemengten Krystalle zurück.
Der Rückstand von Kieselsäure bei der Behand-
lung des Opals mit Kalilauge haben schon Fuchs, Ram-
melsberg¹⁾ und andere gefunden und man hat daraus
geschlossen, daß dem Opale Quarz beigemengt sey; die
Untersuchung unter dem Mikroskop zeigt, daß dieser Rück-
stand Tridymit sey.

ogg. Ann. 1861, Bd. 112, S. 183 und 190.

IX. *Ueber den Enstatit im Meteoreisen von Breitenbach; von Victor von Lang.*

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. LIX, 1869.)

Das Meteoreisen von Breitenbach in Böhmen rührt offenbar von demselben Fall her, wie die Eisenmassen, die bei den benachbarten Orten Steinbach und Rittersgrün in Sachsen gefunden wurden; diese Meteoreisen zeigen angeschliffen genau dieselbe Structur. Sie bestehen nämlich aus einem Gerüste aus Eisen, dessen Höhlungen durch ein grünes Mineral ausgefüllt sind, daher sie auch von G. Rose in die Abtheilung der Pallasite gestellt werden. Die Hauptmasse des Meteoreisens von Breitenbach befindet sich in dem britischen Museum zu London, und wurde daselbst von meinem Freunde, Prof. N. S. Maskelyne, einer eingehenden chemischen Untersuchung unterworfen. Derselbe erhielt für das erwähnte grüne Mineral, das ein specifisches Gewicht von 3,198 und eine Härte von 6 besitzt, genau die Zusammensetzung eines Enstatits von der Formel $(\frac{1}{5}\text{Mg } \frac{1}{5}\text{Fe})\text{O}, \text{SiO}_2$.

Außer diesem Minerale fand aber Maskelyne noch ein zweites weißes Mineral, allerdings nur in geringer Menge, welches nahezu reine Kieselsäure ist, wahrscheinlich in der Form von Tridymit. Nachdem nun Prof. Maskelyne diese höchst interessanten Ergebnisse der Royal Society unlängst mitgetheilt hat, will ich auch die Resultate der krystallographischen Untersuchung jenes grünen Mineralen veröffentlichen. Man wird daraus ersehen, daß auch die krystallographischen und optischen Eigenschaften mit denen des Enstatits stimmen, wenigstens so weit letztere an dem mangelhaften irdischen Materiale von Descloizeaux ermittelt werden konnten.

Die krystallographische Untersuchung war jedoch sehr schwierig; es lassen sich nämlich keine größeren Krystalle aus dem Meteoriten herausbringen. Zerschlägt man ein Stück desselben, oder giebt es in schwache Säure, welche

flöst, so erhält man immer sehr kleine Partikel-
 stets nur Fragmente eines größeren Krystalles
 und daher, obwohl diese Krystalltheilchen mitun-
 ter Flächen zeigen, doch die krystallographische
 selbst sehr schwer, um so mehr, als diese Kry-
 stal-Flächenreichtum besitzen. Nachdem
 das Krystallsystem und die vorherrschenden
 bekannt waren, war die Deutung neuer Krystall-
 formen erleichtert. Trotzdem konnte ich in ein paar
 Orientirung des gemessenen Fragmentes nicht

tere Schwierigkeit ist ferner, daß an manchen
 meist nur als schmale Abstumpfungen der Kan-
 tenflächen vorkommen, die sehr hohe und darum
 ungleiche Werthe für ihre Indices geben. Es schei-
 den meisten Fällen keine eigenthümlichen Flä-
 chen, sondern nur die Abdrücke von Flächen be-
 krystallte, da diese Krystalle dicht nebeneinander
 Hohlräume des Eisens stetig ausfüllen. Solche
 werden nicht weiter berücksichtigt, wenn auch hie-
 nachfolgenden Aufzählung beobachteter Flächen
 nicht verloren gegangen seyn mögen. Aus den
 Ergebnissen ergaben sich nun folgende Daten:

System: rhombisch.

$$a : b : c = 0,87568 : 0,84960 : 1.$$

Die Flächen 100, 010, 001, 011, 054, 302, 101,
 102, 103, 104, 410, 520, 210, 530,
 110, 120, 250, 130, 111, 121, 112,
 122, 212, 133, 232, 124, 144, 324,
 344, 524.

Die stereographische Projection (Fig. 1 Taf. II) giebt eine Uebersicht
 über die wichtigsten Zonenverhältnisse dieser Flä-
 chen. Die nachfolgende Tabelle enthält die Winkel, welche
 die Flächen mit den drei Axenebenen bilden, gerechnet
 nach den vorstehenden Elementen:

	<u>100</u>	<u>010</u>	<u>001</u>
011	90° 0'	40° 21'	49° 39'
054	90 0	34 12	55 48
302	30 18	90 0	59 42
101	41 12	90 0	48 48
102	60 16	90 0	29 44
103	69 10	90 0	20 50
104	74 4	90 0	15 56
410	14 27	75 33	90 0
520	22 25	67 35	90 0'
210	27 6	62 54	90 0
530	31 44	58 16	90 0
110	45 52	44 8	90 0
120	64 8	25 52	90 0
250	68 47	21 13	90 0
130	72 5	17 55	90 0
111	53 31	52 13	58 38
121	65 57	32 48	69 5
112	63 48	62 56	39 21
122	69 43	44 22	52 37
212	45 28	68 49	52 6
133	76 9	42 16	51 3
232	60 37	40 41	64 34
124	76 11	60 29	33 12
144	79 32	41 28	50 27
324	53 34	65 55	46 6
344	60 59	41 48	55 31
524	39 7	71 1	57 4

Der beiläufige Habitus der Krystalle ist durch Fig. 2 Taf. II gegeben, welche eine ideale Combination vorstellt, indem die wirklich beobachteten Combinationen nur immer sehr kleine Theile eines ganzen Krystalles sind.

Was nun noch die optischen Verhältnisse dieser Krystalle betrifft, so habe ich eine grössere Anzahl nach ihren

geschliffen, um die Lage der optischen Axen
 bin aber auf diese Weise, wenn auch das
 nicht schwierig war, doch nicht zum Ziele
 bei so kleinen Krystallen ($\frac{1}{2}$ Millim. größte
 Durchschnitt) die Orientirung beim Schleifen
 verloren geht. Ein natürliches Spaltungsstück
 die Axen sehr schön. Außer der Spaltungs-
 an diesen Krystallen noch zwei Flächen n, o ,

$n = 25^{\circ} 50'$ $25^{\circ} 52'$ berechnet

$o = 44 \ 48$ $44 \ 22$ "

$o = 37 \ 15$ $37 \ 22$ "

e, so daß die Bezeichnung der Flächen $b(010)$,
) wird. Die Axenebene war parallel der
 also parallel der Fläche 100, während die
 e senkrecht zu 010, die zweite senkrecht zu
 optische Charakter ist negativ, das Schema der
 ntirung daher

c b a.

bare Axenwinkel gemessen in Olivenöl beträgt
 triumflamme, auch ist derselbe für Roth etwas
 Violett. Dieser Zahl zufolge können die
 en nicht mehr in Luft austreten.

irungsschema stimmt mit dem von Descloi-
 irdischen Eustatit gefundenen; nur ist letz-
 it einem scheinbaren Axenwinkel von 80 bis
 / welch' letztere Angabe mit dem von mir
 eultate mit Rücksicht auf die vertauschten
 nmt.

Vinkel der Prisma 110.010 giebt Descloi-
 was ebenfalls nicht allzuweit von dem hier
 Werthe $44^{\circ} 8'$ abweicht.

heinen die Krystalle außer nach der Fläche
 h nach den Flächen (110) zu seyn.

X. *Ueber die Krystallform des Hypersthens; von Victor von Lang.*

In dem letzten Hefte des eben geschlossenen Jahrgangs dieser Annalen (Bd. 138, S. 329) giebt Prof. G. vom Rath die krystallographische und chemische Beschreibung eines bei Laach gefundenen Minerals, welches Derselbe für ein neues hält und mit dem Namen Amblystegit belegt. Rath sagt zwar selbst von diesem Minerale, daß es in chemischer und krystallographischer Hinsicht eine überraschende Aehnlichkeit mit dem Hypersthen zeigt, meint aber doch, daß man dieser Auffassung nicht Folge geben könne, denn erstens wäre der Hypersthen ein auf einige Punkte der Erde beschränktes Mineral, dessen Vorkommnisse durchaus keine Aehnlichkeit mit der Laacher Fundstätte bieten, und zweitens fehlten dem Amblystegit die den Hypersthen bezeichnenden Spaltungsrichtungen. Rath hatte aber, wie er selbst sagt, nur sehr kleine Krystalle zur Verfügung; von solchen ist es aber sehr schwierig Theilungsflächen zu erhalten, auch wenn dasselbe Mineral in derben Massen schon dem bloßen Auge keinen Zweifel über die Lage dieser Flächen läßt. Dafür giebt es genug Beispiele.

Das vom Rath untersuchte Mineral ist nämlich wirklich Hypersthen, denn es stimmt nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die Krystallform des neuen Minerals ist identisch mit der des Enstatits, welcher ja in eine Gruppe mit dem Hypersthen gehört und mit demselben offenbar isomorph ist. Die Krystallform des Enstatits habe ich nämlich an Krystallen aus dem Meteoreisen von Breitenbach bestimmt¹⁾, wobei die Identität dieser Krystalle mit dem von Descloizeaux beschriebenen irdischen Enstatit überdies durch die optische Untersuchung, und von meinem Freunde N. S. Maskelyne, durch chemische Analyse festgestellt wurde.

1) Sitzungsber. d. Wien. Akademie Bd. 59. (Auch S. 315 dieses Heftes.)

er das von mir für den Enstatit gewählte Axensystem

$$a : b : c = 0,87568 : 0,84960 : 1$$

in die von Rath angegebenen Formen die Symbole

$$b(100) \quad a(010) \quad m(110) \quad n(210) \quad h(108)$$

$$o(112) \quad i(122) \quad e(124) \quad u(324)$$

wurden sämmtlich von mir, mit Ausnahme der Flächen h , berechnet. Für die von Rath gemessenen Winkel ergibt sich aus dem angegebenen Atomverhältniss:

	ber.	beob. Rath
$110.010 = 44^\circ 8'$		$*44^\circ 10'$
$110.100 = 45 \ 52$		$45 \ 53$
$110.112 = 50 \ 39$		$50 \ 45$
$\bar{1}10.122 = 74 \ 14$		$*74 \ 18$
$108.\bar{1}08 = 16 \ 15$		$16 \ 15$
$112.010 = 62 \ 56$		$63 \ 0$
$124.010 = 60 \ 29$		$60 \ 34.$

Die mit Sternchen versehenen Winkel wurden von mir zur Berechnung des Atomverhältnisses verwendet, für welches er nach meiner Aufstellung $0,87720 : 0,85202 : 1$ gefunden wurde.

Die Uebereinstimmung der angegebenen Winkel ist wohl befriedigend, und für mich um so befriedigender als mir ungeheuer kleine Krystallsplitter zur Untersuchung zu Gebote standen.

XI. Beitrag zur Ozonfrage; von Otto Wolfenstein.

Bestimmung der Dichtigkeit des Ozons bediente sich Berthelot (*Ann. de chim. etc.* 1867)¹⁾ des Terpentin- und des Töl's, weil, wie er sagt, diesen beiden Oelen die merkwürdige Eigenschaft zukommt, dass sie das Ozon als selbst nur dieses, aus einem Gemenge mit gewöhnlicher Ann. Bd. 132, S. 165.

lichem Sauerstoff — *absorbiren*; den experimentellen Nachweis für diese Annahme bleibt er schuldig; wahrscheinlich fühlte er sich nur durch die Aehnlichkeit der Erscheinungen bei Oxydation durch das Terpentinöl und durch das Ozon veranlaßt, beide auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Diese Annahmen stehen im Widerspruch mit den bisherigen theilweis durch Versuche begründeten Ansichten der Chemiker: Schönbein spricht es wiederholt aus, das Terpentinöl absorbire gewöhnlichen Sauerstoff, der aber bei dieser Absorption im Ozon verwandelt werde; er habe Terpentinöl von der doppelten Bleichkraft des Chlorkalks erhalten. Auch Berthelot (*Ann. de chim. T. LVIII*) behauptet, die Absorption des reinen Sauerstoffs durch Terpentinöl, glaubt aber, im Gegensatz zu Schönbein, daß das Terpentinöl nie Ozon enthalte, der Sauerstoff sey in diesem Oel in einer losen Verbindung und würde daher so leicht abgegeben. Den Versuchen Schönbein's kann Soret mit Recht entgegenhalten, daß sie nicht genug Beweiskraft haben; er hat nie mit reinem Sauerstoff, nur mit atmosphärischer Luft operirt und hat nie eine Volumenverminderung des Gases bei der Absorption nachgewiesen. Die Resultate Berthelot's stehen in directem Widerspruch zu den Annahmen Soret's: jenen kann aber entgegengehalten werden 1) daß Berthelot mit zu kleinen Gasmengen operirte, 2) daß er in vielen seiner Versuche Quecksilber und Wasser zugegen hatte, und es nicht unwahrscheinlich ist, daß diese beiden, zusammen, Sauerstoff in Ozon verwandeln können, 3) daß, was auch nicht direct bewiesen, der Sauerstoff im Terpentinöl kein Ozon ist, er hält nur seine Annahme (lose Verbindung) für die wahrscheinlichere. Einige Klarheit in diese Angelegenheit zu bringen und die aufzuwerfenden Fragen endgültig zu entscheiden, wurden von mir einige Versuche in dem chemischen Laboratorium der Universität zu Berlin ausgeführt.

Nach dem bisher Gesagten bleiben folgende Möglichkeiten:

Die oxydirende Eigenschaft des Terpentinöls be-

if
 sinem Gehalt an leicht ab- b) einem Gehalt an
 gebbarem Sauerstoff. Ozon.

Das Terpentinöl, mit reinem ozonfreiem Sauerstoff
 mengebracht

absorbirt diesen, b) bleibt ohne Wir-
 kung auf diesen

Aus einem Gemenge von Sauerstoff und Ozon absor-
 as Terpentinöl.

nur den Sauerstoff b) nur das Ozon
 c) beides zu gleicher Zeit.

so ist zu fragen:

Beruhet die oxydirende Wirkung des Terpentinöls
 nem Gehalt an Ozon?

Findet eine Absorption von gewöhnlichem Sauer-
 lurch Terpentinöl statt?

Wie verhält sich das Terpentinöl gegenüber ozoni-
 Sauerstoff?

Die oxydirende Wirkung des Terpentinöls könnte
 aufer auf den bisher betrachteten Möglichkeiten dar-
 isiren, dafs es in Gegenwart überschüssigen gasförmig-
 auerstoffs dessen oxydirende Wirkung auf die oxyda-
 Körper vermittele. Um überzeugt zu seyn, dafs dies
 der Fall sey, dafs vielmehr die oxydirende Wirkung
 erpentinöl selbst, wenn es längere Zeit mit der Luft in
 rung gewesen, zukomme, wurden in ein Reagensglas
 5 CC. gesättigter Pyrogallussäurelösung¹⁾, hierauf vor-
 ein gleiches Volumen Terpentinöl und endlich einige
 en Alkali gebracht, dann schnell dicht über dem Spie-
 es Oels zugeschmolzen. In Zeit von einer halben
 e war die Pyrogallussäure vollständig geschwärzt, ein
 , der durch die geringe Menge mit eingeschlossener
 nicht hervorgebracht seyn konnte. Bei mehrfacher
 erholung des Versuchs wurde, an Stelle der Pyro-
 Lösungen der Reagentien wurden stets vor dem Gebrauch stark
 at, unter Luftabschluß abgekühlt.

gallussäure Jodkalium genommen; in kurzer Zeit war dann eine starke Jodausscheidung zu constatiren. Demnach ist das Terpentinöl selbst Träger der oxydirenden Wirkung. Bei einem der Röhrchen, das drei Tage gelegen hatte, war die gelbe Farbe der Jodausscheidung wieder verschwunden; beide Flüssigkeiten waren vollkommen klar. Für die Benutzung des Jodkalium bei den weiteren Versuchen war es von Wichtigkeit zu wissen, ob hier eine rein physikalische oder chemische Veränderung stattgefunden hatte. Das Röhrchen wurde in Quecksilber geöffnet; die Flüssigkeit war stark alkalisch, hinzugebrachter Stärkekleister *färbte sich nicht*, es war also kein freies Jod mehr vorhanden; vielleicht ist es mit dem Terpentinöl irgend eine Verbindung eingegangen. Hieraus folgt, daß die Pyrogallussäure ein besseres Reagens bei den Versuchen ist, besonders wenn man dem Terpentinöl seine oxydirende Wirkung rauben will, als das Jodkalium; bei letzterem ist man der Gefahr ausgesetzt, das Terpentinöl zu verunreinigen.

Neben dem zum Oxydiren anderer Körper verwendbaren Sauerstoff enthält das Terpentinöl (Berthelot a. O.) noch

1) einfach gelösten Sauerstoff, der durch ein anderes Gas austreibbar ist,

2) Sauerstoff in fester Verbindung, Oxydationsproducte des Terpentinöls, die, zum Theil noch unbekannt, wahrscheinlich eine kampherartige Zusammensetzung haben.

Berücksichtigt man diese Eigenschaften des Terpentinöls, so ist die Beantwortung der Frage A. durch folgende einfache Betrachtung gegeben:

Das Jodkalium wird durch Ozon oxydirt; hiezu wird aber nur ein Theil der im Molecül Ozon enthaltenen Atome verwandt, die andern Atome verwandeln sich in gewöhnlichen Sauerstoff zurück (Andrews und Tait, Annalen d. Chem. u. Pharm. 1861 u. 62). Wenn nun der im Terpentinöl befindliche Sauerstoff Ozon ist, so muß beim Oxydiren das Jodkalium durch jenes gewöhnlicher Sauerstoff frei werden; es müssen bei der Behandlung mit Jodkalium

also entweder Gasblasen aufsteigen, oder die Menge des durch ein anderes Gas austreibbaren Sauerstoffes wird vermehrt oder der freiwerdende Sauerstoff wird zur Oxydation eines Theils des Terpentinöls verwandt. Hat man sich nun ein Terpentinöl dargestellt, das frei von Harzen (Oxydationsproducten), frei von einfach gelöstem Sauerstoff ist, so wird der Nachweis, daß nach der Behandlung mit Jodkalium neue Harze sich gebildet haben, oder eine große Quantität gelösten Sauerstoffs wieder vorhanden ist, zugleich der Nachweis seyn, daß der im Terpentinöl absorbirte Sauerstoff Ozon ist.

Das Terpentinöl zu entharzen, würde man am vollständigsten durch Destillation mit Alkalien erreichen, dieselbe ist hier aber nicht anzuwenden, weil durch Erhitzen dem Terpentinöl zugleich die oxydirenden Eigenschaften genommen werden. Besser ist das Schütteln mit Schwefelsäure (1 Th. H_2SO_4 + 1 Th. H_2O) oder mit Alkohol (Limpricht, organ. Chem). Die Anwendung des Alkohols ist nicht sehr zu empfehlen, er führt stets eine große Menge gelösten Sauerstoffs mit sich, der eine stets neue Oxydation des Terpentinöls hervorrufen könnte. Der Anwendung der Schwefelsäure zum Entharzen könnte man entgegenhalten, daß durch sie das Terpentinöl in isomere Körper verwandelt werde. Um über die Brauchbarkeit dieser Agentien ins Klare zu kommen, wurde eine große Reihe von Vorversuchen gemacht.

In einem kugelförmigen Scheidetrichter wurde Terpentinöl mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (Concentration s. oben) geschüttelt, und dies so oft wiederholt, als neu hinzugefügte Schwefelsäure noch braune Färbung annahm; bei dem vorliegenden Terpentinöl blieb sie klar, nachdem dessen fünf bis sechsfaches Volumen angewendet worden war. Hiernach zeigte das Terpentinöl keine saure Reaction, Schwefelsäure war also nicht suspendirt geblieben; ferner hatte es sein Volumen nicht verändert, eine Bildung von Terebin und Colophen etc. hat also nicht stattgefunden. Demnach läßt sich gegen die Anwendung der Schwefelsäure

kaum etwas einwenden; denn wenn auch nicht bewiesen ist, daß alle Oxydationsproducte aus dem Terpentinöl entfernt sind, so doch wenigstens die, welche die Schwefelsäure braun färben. Uebrigens kann der Rest kaum erheblich seyn, denn Alkohol, der mit solchem vorbehandeltem Terpentinöl geschüttelt worden, zeigte bei dem Verdunsten keinen Rückstand ¹⁾).

Auf Grund dieser Vorversuche wurde zum Entharzen Schwefelsäure genommen. — Den einfach gelösten Sauerstoff entfernte Berthelot durch Schütteln mit Kohlensäure, in der er dann den Sauerstoff durch Absorption mittelst Pyrogallussäure bestimmte. Da man sich aber einer alkalischen Lösung dieser Säuren bedient, so ist die Anwendung der Kohlensäure nicht zuverlässig; es wurde deshalb für die vorliegenden Versuche Wasserstoff gewählt. — Eine selbstverständliche Vorbedingung für alle spätern Versuche, die zur Entscheidung der vorgelegten Fragen dienen sollen, ist daß das Terpentinöl nie mit der atmosphärischen Luft in Berührung komme. Es wurde deshalb ein Apparat benutzt wie ihn Fig. 7 Taf. II zeigt: *A* und *B* sind zwei Glasgefäße ($A = 265,5$ CC., $B = 17,5$ CC.) die unter sich durch einen Hahn *b* mit 0,5 Cm. Durchbohrung verbunden, nach außen durch Hähne *a* und *c* abgeschlossen sind. Es wird das Gefäß *A* mit Terpentinöl gefüllt, *a* und *b* geschlossen, dann *B* mit dem Reagens (Flüssigkeit oder Gas), *c* geschlossen, *b* geöffnet; hierauf geschüttelt, dann, nachdem sich die Flüssigkeiten wieder geschieden, *b* geschlossen, *B* geleert und vor Anwendung eines andern Reagens gut gereinigt. Kurz recapitulirt, wurden also die Versuche zur Lösung der Frage *A* folgendermaßen ausgeführt: Mittelst des eben beschriebenen Apparats wurde das in *A* befindliche Terpentinöl zuerst mit Schwefelsäure behandelt, d. h. so lange mit stets

1) Sicherer als das Verdunsten des Alkohols ist zur Erkennung, ob derselbe Harze gelöst enthalte, der Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure; es entsteht zunächst eine Trübung, die Harze werden dann entweder auf der Oberfläche abgeschieden (kolophoniumartige Verbindung) oder der Bodensatz wird schön rosenroth (kampherartige Verbindungen).

frischer geschüttelt, bis neu hinzugebrachte ihre urs Farbe nicht mehr veränderte. Das so harzfrei gem pentinöl ward von dem aufgelösten Sauerstoff bei Schütteln mit Wasserstoff, bis derselbe durch I säure keine Volumveränderung mehr erlitt ¹⁾.

Jetzt wird Jodkaliumlösung eingebracht. Steige dieser Behandlung keine Gasblasen auf, oder zeigt derselben kein durch Wasserstoff nachweisbare Sauerstoff, oder färbt sich die nach dieser Operation zugesetzte Schwefelsäure nicht braun, so ist der im Terpentinöl befindliche Sauerstoff kein Ozon. Dagegen ist es noch nicht sicher, daß es Ozon ist, wenn eine Färbung der Schwefelsäure eintritt; es ist dann noch die Möglichkeit vorhanden, daß in dem Zeitraum, der zwischen der ersten Behandlung mit Schwefelsäure und der mit Wasserstoff liegt, eine Neubildung von Harzen durch den gelösten Sauerstoff stattgefunden habe. Diese Frage entscheidet ein einfacher Gegenversuch: Man läßt Terpentinöl, nachdem es mit Schwefelsäure geschüttelt ist, einen dem obigen gleichen Zeitraum stehen, schüttelt dann wieder mit Schwefelsäure; die etwa erhaltene Färbung ist mit der des Hauptversuchs zu vergleichen.

Auf die eben beschriebene Weise wurden Versuche ausgeführt; sie scheinen zu ergeben, daß der im Terpentinöl enthaltene Sauerstoff kein Ozon ist; leider wurden sie nicht zu Ende geführt, weil der Bruch des Apparats daran hinderte, statt des Hahns *c* in der dem Verfasser zur Verfügung gestellten Zeit einen neuen zu beschaffen.

B. Zur Entscheidung der Frage, ob das Terpentinöl gewöhnlichen Sauerstoff absorbire, ist es nur nothwendig, beide Stoffe ohne Gegenwart eines andern Körpers, der etwa von Einfluß auf Ozonbildung seyn könnte, zusammenzubringen.

Der Apparat (s. Fig. 8 Taf. II), den ich deshalb benutzte, bestand aus einem größeren Gefäße *A* (Inhalt 206,5 CC.) das durch einen Hahn mit einem kleineren *B* (Inhalt 6,5 CC.)

1) Nachdem man den Wasserstoff wieder in *B* eingeschlossen, öffnet man *c* unter Pyrogallussäure.

verbunden war, letzteres ist nach aufsen durch einen Hahn *a* verschliefsbar.

Der Sauerstoff, aus übermangansaurem Kali dargestellt, passirte der Reihe nach Waschflaschen gefüllt mit Schwefelsäure, Jodkalium, Chlorcalcium, und wurde über Quecksilber, um ein Benetzen der Wände zu vermeiden, im Apparat aufgefangen. Nach halbstündigem Warten, damit der Sauerstoff die Temperatur der Umgebung annehme, wurde der Druck regulirt, die Temperatur und Zeit abgelesen, *b* geschlossen. Nun wurde *B* mit bis zur Siedhitze erwärmten, unter Luftabschluß abgekühltem Terpentinöl gefüllt, *a* geschlossen, der Apparat umgedreht, *b* geöffnet; dieselbe Operation noch einmal wiederholt, so dafs 200 CC. Gas mit 13 CC. Terpentinöl in Berührung waren. — Der Apparat wurde nun dem Licht ausgesetzt, einige Zeit liegen gelassen, mit der Oeffnung in Quecksilber getaucht, *a* geöffnet, der Druck regulirt, *a* geschlossen; der ganze Apparat wurde dann aus dem Quecksilberbad gehoben und das Terpentinöl mit dem eingetretenen Quecksilber in einer graduirten Röhre gemessen und so die Gröfse der Absorption gefunden.

In Summa wurden vier Versuche gemacht:

I.	Zeit der Füllung:	6 Uhr Abends
	bei Temperatur:	23,7° C.
	Unter Quecksilber geöffnet:	9 $\frac{1}{4}$ Uhr Morgens d. n. T.
	bei Temperatur:	21,2° C.
	Absorbirt waren:	9,8 CC.
	Correction für die	
	Temperaturerniedrigung:	1,46 CC.
	Also wirklich absorbirt:	<u>8,34 CC.</u>
II.	Zeit der Füllung:	12 $\frac{1}{4}$ Uhr Mittags
	bei Temperatur:	23,6° C.
	Unter Quecksilber geöffnet:	2 $\frac{1}{4}$ Uhr Mittags d. T.
	bei Temperatur:	23,4° C.
	Absorbirt:	0,8 CC.
	Correction für Temperatur:	—0,15
	Also wirklich absorbirt:	<u>0,65 CC.</u>

III. Zeit der Füllung:	4 Uhr Nachmittags
bei Temperatur:	22,4° C.
Unter Quecksilber geöffnet:	10 Uhr Morgens d. n. T.
bei Temperatur:	21,7° C.
Absorbirt:	6,2 CC.
Correction für Temperatur:	—0,5
Also wirklich absorbirt:	5,7 CC.

Zeit der Füllung:	11½ Uhr Vormittags
bei Temperatur:	21,7 C.
Unter Quecksilber geöffnet:	1½ Uhr Mittags
bei Temperatur:	21,8° C.
Absorbirt:	5,6 CC.
Correction für Temperatur:	+0,07
Also wirklich absorbirt:	5,67 CC.

I und III ist der Barometerstand nicht notirt, bei II während des Versuchs ungeändert, bei IV war er

zu Beginn des Versuchs: 767^{mm},2
zu Ende „ „ 766^{mm},7.

sind daher zu den 5,67 CC. noch 0,13 CC. hinzuzusetzen, um die wahre Absorption zu finden = 5,8 CC.

Fallend ist die große Absorption bei I, die kleine — Bei II wurde 4 Stunden lang der stärksten Bewegung mit Aether gekühlt, was vielleicht die Ursache für die Größe der Absorption ist.

Ich hatte nämlich ursprünglich die Absicht, bei allen Versuchen den Apparat durch Aufgießen von Aether zu kühlen; es unterblieb, weil es mir nicht gelang, das Maass der Kühlung festzustellen. — Für die geringe Absorption fehlt mir die Erklärung, doch muß bedacht werden, wie die Größe der Absorption von Temperatur, Beleuchtungsdauer der Einwirkung, häufigem Schütteln abhängt. Jedenfalls ist wohl aber erwiesen, daß das Terpentinöl keinen Sauerstoff absorbirt; denn wenn selbst die reinste Reinheit des angewandten Sauerstoffs zweifelhaft sein sollte, so doch ein Gehalt von 5,6 CC. Ozon in 200 CC.

Gas = 2,8 Proc. nicht angenommen werden, zumal da durch die Jodkaliumflaschen das meiste absorbirt seyn mußte.

Wenn man statt des ausgekochten Terpentinöls ein Terpentinöl nimmt, das in dem zur Lösung der Frage A benutzten Apparat durch Schütteln mit Schwefelsäure, Wasserstoff und Pyrogallussäure des Sauerstoffs und der Oxydationsproducte beraubt ist ¹⁾, so läßt sich mit dem einfachen Absorptionsversuch eine Controle der unter A erhaltenen Resultate verbinden:

Man öffnet nach der Absorption anstatt in Quecksilber in Jodkaliumlösung; schüttelt die eingetretene mit dem Terpentinöl, läßt dann die Lösung wieder heraus, und titirt die Menge des ausgeschiedenen Jod. Das Verhältniß der Volumverminderung des Sauerstoffs zu dem oxydirten Jodkalium muß einen Schluss auf die Beschaffenheit des im Terpentinöl befindlichen Sauerstoffs erlauben.

Die Lösungen dieser Fragen muß späteren Arbeiten überlassen bleiben; wegen Mangel an Zeit konnten sie jetzt nicht zu Ende geführt werden.

XII. *Untersuchungen über die Verbindungen des Selens mit dem Schwefel;* *von A. Bettendorff und G. vom Rath.*

In den Annalen d. Chemie und Pharmacie Bd. CLII, S. 188 hat Hr. Rathke Mittheilungen über obigen Gegenstand, welcher längere Zeit auch unsere Aufmerksamkeit in Anspruch genommen hat, veröffentlicht. Es sollen daher die folgenden Beobachtungen nur dazu dienen, die von Hrn. Rathke gefundenen Thatsachen theils zu bestätigen, theils zu ergänzen.

1) Zum Ueberfüllen aus einem Apparat in den andern hatte ich mir Rohrstückchen (s. Fig. 9 Taf. II) machen lassen. Die Verbindung wurde durch Guttapercha, der Verschluss durch Quecksilber hergestellt.

nach Berzelius wissen wir, daß Schwefel in allen Verhältnissen mit einander sehr wirkliche Verbindungen betrachtete er indessen nur das gelbe Sulfid SeS_2 und das Selensulfid SeS_4 , weil die Analogie mit den Sauerstoffverbindungen des Selenes dafür sprach. SeS_2 stellte Berzelius durch Zersetzung von SeS_4 und $2\text{H}_2\text{S}$ als citronengelbes amorphes Pulver dar, welches durch Zusammenschmelzen der Elemente ebenfalls amorphe Masse erhalten. Es schien uns von Interesse Versuche zur Darstellung von krystallisirten Schwefelselenen anzustellen, einmal um den Einfluß des Selenums auf die Krystallform der Verbindung zu studiren, andererseits erwarteten wir eine ganze Reihe neuer Schwefelselene analog den Sauerstoffverbindungen des Schwefels zusammengesetzt.

Nach Schmelzen von Schwefel und Selen in den verschiedensten Verhältnissen partiellem Erstarren und Ausgießen der noch flüssigen Masse, also der Weg zur Darstellung des monoklinen Schwefels, konnte nichts Krystallisirtes erhalten werden. Die geschmolzenen Massen bleiben teigig völlig ohne krystallinische Structur. Werden sie mit Natriumsulfid behandelt, so erfolgt eine Umwandlung. An der Oberfläche bildet sich ein krystallinisches gelbes bis braunes Pulver, die Veränderung dringt langsam tiefer ein, es erfolgt allmälige Lösung. Diese Umwandlung läßt sich sehr rasch und vollständig bewerkstelligen, wenn die oben Schwefelselene einige Zeit bei 100°C. erhitzt werden, sie erfolgt um so rascher, je mehr Schwefel in der Verbindung ist. Der Uebergang aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß das Selen und der Schwefel für sich dieselbe Eigenschaft haben. Wie bei den Elementen erfolgt der Uebergang der Verbindung in die krystallinische Form unausumverminderung, da die an den Wandungen des Reaktionsgefäßes fest anhängenden amorphen Massen nach Erhitzen auf 100° sich leicht ablösen. Die krystallinischen Schwefelselene lassen sich leicht zerreiben, wobei das

Pulver stark elektrisch wird, zum Theil verstaubt, und mit Leichtigkeit von Kohlensulfid gelöst wird. Die Löslichkeit nimmt mit wachsendem Schwefelgehalte zu. Aus den Lösungen wurden durch langsames Verdunsten sehr schöne 2 bis 4 Millimeter lange rubin- bis hellorangefarbige Krystalle gewonnen. Ihre Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Schwefelgehaltes ermittelt. Uebergießt man dieselben gröblich zerkleinert mit 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 1 bis 1,5 Vol. rauchender Salzsäure, läßt sie 12 bis 15 Stunden stehen, so wird das Schwefelselen dick flüssig und es scheiden sich kleine Tröpfchen von Chlorselen und Chlorschwefel ab, welche durch vorsichtiges Bewegen der Flüssigkeit allmählig verschwinden. Durch unvorsichtiges Schütteln kann es vorkommen, daß durch die heftige Reaction der Chlorverbindungen auf das vorhandene Wasser ein Theil der Flüssigkeit verspritzt. Es gelingt so selbst bei den schwefelreicheren Schwefelselenen die ganze Menge des Schwefels zu oxydiren, was nicht der Fall ist, wenn man gleichzeitig erwärmt. Die Lösungen werden im Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, etwas Salzsäure zugefügt und abermals eingedampft, wodurch alle Salpetersäure zerlegt und die kleine vorhandene Menge Selenensäure zu seleniger Säure reducirt wird. Nach der Fällung mit Chlorbaryum wird mit heißem, etwas salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, um die letzten Reste von seleniaurem Baryt zu entfernen. Es wurden im Ganzen die Producte aus drei verschiedenen Mischungen von Schwefel und Selen genauer untersucht.

I. 2 Aeq. gepulverter reiner Schwefel und 1 Aeq. fein gepulvertes Selen wurden innigst gemengt, geschmolzen und im Trockenapparate auf 100° erhitzt. Nach Verlauf von 5 Stunden war die Masse ganz krystallinisch. Gepulvert löste sie sich mit gelber Farbe in Kohlensulfid mit Hinterlassung einer kleinen Menge weichen orangerother Schwefelselens. Die abgegossene klare Lösung setzte nach kurzer Zeit im verschlossenen Gefäße tiefrothe kleine Kryställchen ab, welche an den Wandungen des Glases hafteten, durch

Rütteln abgelöst, durch Filtration getrennt und mit CS_2 gewaschen wurden.

16 Grm. gaben 0,4901 BaSO_4 entsprechend

Schwefel 18,36

Selen 81,64.

Zusammensetzung entspricht ziemlich nahe der Formel

Als das Filtrat der langsamen Verdunstung überlassen wurde, bildeten sich am Boden des Gefäßes schöne weiße Krystalle, welche entfernt und mit CS_2 gewaschen wurden.

16 Grm. lieferten 1,1235 BaSO_4 entsprechend

Schwefel 36,42

Selen 63,58.

Die Formel Se_7S_{10} . Am Rande des Krystallisationsgefäßes hatte sich eine harte Kruste abgelagert, welche ebenfalls in CS_2 gelöst wurde, wobei wiederum ein Rückstand von weichem Schwefelselen hinterblieb. Diese Lösung lieferte eine hellere Krystallisation als die vorherige.

18 Grm. gaben 1,4202 BaSO_4 entsprechend

Schwefel 45,79

Selen 54,21.

Die Formel SeS_2 . Aus dem Rückstande wurden zwei hellere schön krystallisirte Producte erhalten, es erschien zwecklos dieselben zu analysiren.

Mischung von 1 Aeq. Selen und 3 Aeq. Schwefel, wie vorhin dargestellt, wird schon nach 2stündigen Erhitzen auf 100° krystallinisch. Gepulvert leicht löslich in CS_2 bis auf einen ganz geringen Rückstand von Schwefelselen.

Von diesem getrennt scheidet die Lösung wie bei I kleine tiefrothe Krystalle ab, deren Menge zur Analyse zu gering war, die aber der Farbe nach dieselbe Zusammensetzung wie bei I haben.

Nach demselben Verfahren wie oben wurden drei Krystallisationen von verschiedener Farbe erhalten.

Schöne stark glänzende Prismen von der Farbe der vorherigen.

0,2385 Grm. gaben 0,7445 Ba S O₄ entsprechend
 Schwefel 42,85
 Selen 57,15.

Annähernde Formel Se₈ S₁₈.

b) Große Prismen von hellerer Farbe.

0,3204 Grm. gaben 0,0635 Schwefel und 0,6740 Ba S O₄
 entsprechend Schwefel 48,68
 Selen 51,32.

Annähernde Formel Se₆ S₁₂.

c) Krystalle von der Farbe des sauren chromsauren Kalium.

0,4172 Grm. gaben 1,6768 Ba S O₄ entsprechend
 Schwefel 55,17
 Selen 44,83.

Annähernde Formel Se S₃.

Die Reste der letzten Krystallisation lieferten beim Wiederauflösen abermals Schwefelselen von hellerer Farbe, darunter rhombische Oktaëder von orangerother Farbe.

III. Mischung aus 1 Aeq. Selen und 4 Aeq. Schwefel, wird nach kaum 1 stündigem Erhitzen krystallinisch, hinterlässt beim Lösen weiches Schwefelselen, scheidet aber keine Krystalle in der verschlossenen Flasche ab. Es wurden drei krystallisirte Producte erhalten.

d) Krystalle von der Farbe der Chromsäure.

0,3315 Grm. gaben 1,0662 Ba S O₄ entsprechend
 Schwefel 44,16
 Selen 55,84.

Formel Se S₂.

e) Schöne Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kalium.

0,3512 Grm. gaben 0,0516 Schwefel und 0,9891 Ba S O₄
 entsprechend Schwefel 53,35
 Selen 46,65.

Annähernde Formel Se S₃.

f) Krystalle von hellerer Farbe als die vorigen. Dieselben wurden wegen zu geringer Menge nicht analysirt. Es fanden sich bei dieser Krystallisation unter den wenigen

Krystallen viele orangerothe gleiche analysirt wurden.

100 m. gaben 0,6658 Ba S O₄ ents

Schwefel 67,43

Selen 32,57.

Formel Se S₅.

Man versucht durch Auflösen

der annähernd nach der Fo

men Schwefelselene Producte

ung zu erhalten. Beim Auflö

ger Rest von weichem Schwef

Zeit eine schwärzliche Färb

iese mitunter auch bei den

Schwefelselenen, sie fängt an

b langsam, wobei Form und Gl

der Lösung von Se S₅ erhält

eihe verschieden gefärbter Pro

als Se S₂, nachher schwefelre

ie erkennen kann. Ebenso v

tallisiren. Bei dem Auflösen

Se S₅ werden diese undurchsich

als sie mit anderer Modification

ystallisiren aus derselben zu

Krystalle, dann folgen die ora

en in verschiedener Färbung, s

vorliegenden Versuchen ergiel

ius angenommenen Verbindun

eine äußerst geringe Beständig

, und es scheiden sich je nach

ersten Producte ab. Es ersche

t, wenn Hr. Rathke das durch

H₂S erhaltene Se S₅ (Seite 11

ndlung) als ein Gemenge von d

betrachtet, weil er dieselben

erhalten hat. Dasselbe wird

Se S₂ erhaltene Se₂S gelten.

Die Krystalle der Schwefelselen-Verbindungen gehören dem monoklinen Systeme an, und bilden (wie die Figg. 3 bis 5 Taf. II zeigen) Combinationen eines vertikalen Prisma's nebst der Längsfläche, einer vorderen und einer hinteren Hemipyramide, sowie eines klinodiagonalen Prisma's. Das allgemeine Ansehen der Krystalle erinnert, wenn beide Hemipyramiden im Gleichgewichte stehen, an das rhombische System.

Die Axenverhältnisse sind:

$$a \text{ (Klinodiagonale)} : b \text{ (Orthodiag.)} : c = 1,0546 : 1 : 0,7146.$$

Die Axen a und c schliessen vorne oben den Winkel $91^\circ 43' 35''$

ein. Zur Berechnung der angegebenen Axenelemente dienten folgende Fundamentalmessungen:

$$m : m' = 124^\circ 22'; o : o' = 119^\circ 30'; o : m = 132^\circ 35'.$$

Die oben erwähnten Formen erhalten, auf die Axen bezogen, folgende krystallographische Zeichen:

$$\begin{aligned} m &= (a : 2b : \infty c); & \infty P2 \\ b &= (b : \infty a : \infty c); & (\infty P \infty) \\ o &= (a : b : c); & - P \\ e &= (a' : b : c); & P \\ i &= (2b : c : \infty a); & (\frac{1}{2} P \infty). \end{aligned}$$

Am monoklinen Oktaëder ($oo'e'e'$) neigt sich die Kante

$$\begin{aligned} o : o' \text{ zur Vertikalen} &= 54^\circ 42' \\ e : e' &= 57 \quad 4 \\ o : e &= 54 \quad 27. \end{aligned}$$

Neben die aus den Axenelementen berechneten stellen wir die gemessenen Winkelwerthe:

	ber.	gem.
$b : m$	$= 117^\circ 49'$	$117^\circ 45'$
$b : o$	$= 120 \quad 15$	$120 \quad 18$
$b : e$	$= 120 \quad 57\frac{1}{4}$	
$b : i$	$= 109 \quad 38\frac{1}{2}$	$109 \quad 34$
$i : i'$	$= 140 \quad 43$	$140 \quad 38$
$i : o$	$= 147 \quad 54\frac{1}{2}$	$147 \quad 48$
$e : e'$	$= 118 \quad 5\frac{1}{2}$	$118 \quad 36$
$e : o$	$= 122 \quad 16$	
$e : i$	$= 146 \quad 51$	$147 \quad 25$
$e : m$	$= 130 \quad 43\frac{1}{2}$	$130 \quad 40.$

stalle sind, wenn einfach, meist gedehnt. Die Längsfläche b ist stumpf, die scharfe Kante a steht sie mit den Flächen b (Fig. 4 und 5), selten häufig dominiert meist die vordere eine andere Flächen. Wenig linodiagonale Prisma ii' hinzutramide ee' . Nur sehr selten und im Gleichgewichte ausgeblieben prismatischen Krystallen, Gefäßen erzeugt, finden sich Krystalle, deren abweichende Ausbildung bedingt wird. Zwillingsgesetz: — $P\infty$, welche die Kante aa' als Krystallfläche nicht vorzweifelselen-Krystalle (Fig. 6) in Verwachsungen des Gypses dieses letzteren Minerals bilden zwei Gesetzen: bei dem einen Hemioctaëder, bei dem anderen ist es Hemidome. Nach der Verwachsungen der Krystalle. Wollte man die beschriebenen nach dem im monoklinen Gestein: »Zwillingssebene die Querschnittsfläche der Krystalle in einem vertikalen Prisma, mm' zu einem Prisma mit Rücksicht auf die prismatische Krystalle in der Richtung mm' gemäß erscheint.

Die Krystallflächen der Krystalle sind klein, da der Querdurchmesser weniger als 1 mm beträgt. Größtenteils sind sie am Fernen zu sehen. Einer genaueren Untersuchung stellten sich nichts

Schwierigkeiten entgegen in Folge unregelmäßiger Ausbildung der Flächen. Dieselbe zeigt sich namentlich in der Nichtparallelität der Flächen des vertikalen Prisma's mm' . Bei scheinbar wohlgebildeten Krystallen convergiren diese Flächen, welche doch parallel seyn sollten, in der Richtung der Endigungsflächen um 1° bis 2° . Der constanteste Winkel der Krystalle ist $o : o'$, während die übrigen Kanten erheblichen Schwankungen unterliegen, auch wenn die betreffenden Flächen gute und einfache Reflexbilder geben. Es wurde z. B. an einem der besten Krystalle gemessen:

$$o : m = 132^\circ 35' \quad o' : m' = 133^\circ 3'$$

$$o : m_1 = 48 \ 50 \quad o' : m'_1 = 48 \ 48$$

(m_1 ist die zu m parallele Fläche). Es erhellt demnach hieraus eine Convergenz der Flächen der vordern und hintern Seite von $1\frac{1}{2}^\circ$ bis 2° . Bei einem andern Krystalle derselben Krystallisation betrug die Kante $o : m$ nur $131^\circ 52'$. Obgleich wir die Messungen sehr vervielfältigten und auf die Krystalle von neun verschiedenen Operationen ausdehnten, so gelang es doch nicht, solche zu finden, welche von den erwähnten Unregelmäßigkeiten frei gewesen wären. Deshalb waren wir auch Anfangs geneigt, die Combination der beiden Hemipyramiden o und e für ein rhombisches Oktaëder zu halten, und die Krystalle dem rhombischen Systeme zuzurechnen; da in der That die Schwankungen der Kantenwerthe beinahe die Differenzen der beiderlei Combinationenkanten erreichen, welche einerseits die Flächen oo' , andererseits ee' mit mm' oder mit ii' bilden. — Indefs ergab sich aus folgenden Thatsachen die Entscheidung, daß das System monoklin und nicht rhombisch sey.

Zunächst herrschen in der Endigung die Flächen oo' fast immer bis zur Verdrängung von ee' vor; sind die letzteren vorhanden, so erreichen sie meist doch nur eine weit geringere Ausdehnung. Ist das untere Ende der Krystalle sichtbar, so herrschen auch dort die Flächen oo' in gleicher Weise wie oben.

Ferner haben wir an mehreren der bestgebildeten Krystalle die Kanten $o : o'$, $m : m'$, $o : m$ gemessen, welche selbst-

auch ohne Rücksichtnahme zu entscheiden gestatten, die Axen zurückzuführen sind sie dem rhombischen.

Trotz des Schwankens der Kanten fanden wir für Krystalle eine Abweichung, die zwar in derselben Rich-

sprechen auch die Zwillingssysteme und gegen das rhombische Krystalle als rhombische betrachtet (d. h. die Abstumpfung der Fläche eines rhombischen Krystalls es indeß ganz unerhörten von b gebildete Tafeln begrenzt erscheint, und die Umgränzung durch oo' und ee' wie wir in Vorstehendem dargestellt zu der Ueberzeugung führen. Dieselben Verbindungen monoklinen von Hrn. Dr. Rathke (Z. CLII, S. 197) als rhombisch »sehr kleinen Krystalle und etwas gekrümmt dieselben Formen, welche in seiner Darstellung wird durch $oo'ee'$ nach dem für rhombische Krystalle nach dem Satze seine stumpfere Kante die Ebene stellt. Den von Rathke gefunden für die monokline Krystalle auch Rathke bei, indem er dieselben dargestellten Krystalle sendend. Dieselben trugen ein rhombisches Aussehen (wie Fig. 1 Taf. II), ein rhombisches Aussehen (wie Fig. 3 Taf. II) von o und e . An einem c

tern Art wurden von uns folgende Winkel gemessen:
 $b : o = 120^\circ 25'$; $b : i = 109^\circ 30'$; $b : i' = 109^\circ 34'$; $i : i' = 140^\circ 50'$; $i : o = 148^\circ 4'$; $e : i = 147^\circ 40'$; $e : m = 129^\circ 40'$; $o : m = 132^\circ 33'$.

Die Kante $m : m'$ bestimmte Rathke $= 124^\circ 8'$. Die Vergleichung dieser mit den oben angegebenen Winkeln beweist, daß die von Rathke dargestellten Krystalle mit den unsrigen identisch sind, und namentlich auch dem monoklinen Systeme angehören, wie besonders aus den verschiedenen Neigungen $e : m$ und $o : m$ erhellt.

Mit Ausnahme der sogleich zu erwähnenden rhombischen Oktaëder (s. oben *f*) besitzen sämtliche von uns untersuchte Krystalle, welche aus verschiedenen Schwefelselen-Mischungen (Se S_2 , Se S_3 , Se S_4) erhalten waren, die gleiche Form, indem etwaige Verschiedenheiten in ihren Winkeln geringer sind als die Differenzen der Winkel an Krystallen ein- und derselben Darstellung.

Es verhalten sich demnach Selen und Schwefel in den beschriebenen Krystallen vollkommen wie zwei isomorphe Elemente, indem sie ohne Formänderung in wechselnder Menge sich zu identischen Krystallen verbinden, etwa wie Quecksilber und Silber in den Krystallen des Amalgam's. Während aber Quecksilber und Silber auch unverbunden in denselben Krystallen des regulären Systems bekannt sind, gleich denjenigen des Amalgam's, sind die Formen des Selens und des Schwefels sowohl von einander, als auch von den oben beschriebenen monoklinen Krystallen ihrer Verbindungen verschieden. Es begegnet uns demnach hier die bemerkenswerthe Thatsache, daß zwei Elemente, welche für sich nicht in isomorpher Gestalt bekannt sind, Verbindungen in beliebig wechselnden Verhältnissen bilden, deren Formen identisch sind. Schon früher betrachtete man Selen und Schwefel als isomorphe Elemente (trotz der Verschiedenheit ihrer Formen), weil die schwefelsauren und selensauren Salze, ebenso Schwefelblei und Selenblei, Schwefelsilber und Selensilber gleiche Formen haben (vergl. Kopp, Theoret. Chemie, S. 141). Diese Annahme wird nun durch die obi-

gen Verbindungen bestätigt, indem diese berechtigen, daß auch das reine Selen, außer in den bereits an ihnen bekanntfalls in den Krystallen der Schwefelsel scheinen können.

Daß aber das Selen unter gewisse in der einen Form des Schwefels krystallweisen die oben erwähnten rhombischen, welche annähernd der Formel Se S_8 entsprechen, besitzen die Form und die Winkel des Oktaëders. Wir beobachteten das Oktaëder besitzen makrodiagonale Endkanten $= 84^\circ$ diagonale Endkanten $= 106^\circ 38'$, ferner und $n = (b : c : \infty a)$, $\tilde{P} \infty$. Diese Krystallgröße von 3 bis 4 mm. Je größer im Selen und Schwefel die Menge des letzteren ist, desto mehr die Neigung zu, oktaëdrische Formen und die procentische Menge des Schwefels im Selen nahe 1 beträgt, so bilden sich Krystalle. Die Form des in geringerer Menge konstituierenden Selen wird demnach die überwiegende Menge des Schwefels bedingt an ein ähnliches Verhalten von Kieselsäure superoxyd in den Krystallen des Brauns, nämlich weder das Mangansuperoxyd noch Quarzes (oder des Tridymits), noch diejenigen des Pyrolusit's (oder des Polianitrits) dennoch in gewissen Varietäten der in denjenigen von S. Marcel 1 Mol. Mn O_2) eine kleinere Menge von Kieselsäure überwiegenden Menge von Mangansuperoxyd vorkommt ein (s. G. Rose, d. Ann. Bd.

Noch bekannter sind ähnliche Thatsachen in feldspathischen Salzen. Obgleich Eisenoxyd Krystallkörper sind (z. B. als Carbonat oder als Eisenvitriol mit 7 Mol. W.

System, die Magnesia hingegen als Bittersalz gleichfalls mit 7 Mol. Wasser im rhombischen. Krystallisiren aber beide Salze zusammen, so bestimmt das in überwiegender Menge vorhandene die Krystallform und nöthigt gleichsam das in geringerer Menge vorhandene Salz, in einer ihm an und für sich fremden Form zu krystallisiren (s. Rammelsberg, Krystallogr. Chemie, S. 96).

XIII. *Ueber elektrische Spitzenwirkung; von J. C. Poggendorff.*

(Aus d. Monatsbericht. d. Akad. Juli 1869.)

Es ist — so erscheint es — ein allgemein zugegebener, oder wenigstens nicht eigends widerlegter Satz, den namentlich Saxtorph in seiner *Elektricitätslehre*, Bd. 1, S. 308 umständlich behandelt hat, daß eine geladene Flasche sich durch eine Spitze, nicht in Funken entladen lasse, sondern durch dieselbe nur eine stille Entladung in Büschelform erhalten werden könne. Dieser Satz bedarf aber, nach meiner Erfahrung, einer mehrfachen Einschränkung.

Zunächst finde ich, daß er nur richtig ist, wenn die Spitze, welche durch einen Draht mit dem äußeren Beleg der Flasche verbunden worden, langsam dem Knopf derselben genähert wird. Geschieht es einigermaassen rasch, so bekommt man einen compacten Entladungsfunken und zwar einen recht ansehnlichen, wenn der Knopf der Flasche negativ elektrisch war. Im umgekehrten Fall ist der Funke kleiner, kann auch wohl manchmal ganz ausbleiben.

Besser und mehrfach modificirt, läßt sich dieser Versuch mit Hülfe der Holtz'schen Maschine anstellen. Jedoch ist dabei nicht zu übersehen, daß wenn man, wie gewöhnlich, eine oder zwei mit der Maschine verbundene Flaschen ab-

wechselnd ladet und entladet, der Prowickelter ist, indem nicht allein die *Entladung* die *Ladung* von der Gestalt und dem Abstand der Elektroden abhängt.

Endigen beide Elektroden in Spitzen 15 Mm. auseinander, so bekommt man schon ihnen, nicht weil die mit ihnen verbunden sich unsichtbar entladen, sondern weil nicht geladen werden, wovon man sich, zeln durch einen Metallbogen schließt kann. Die Elektricität der Maschine geht direct zwischen den Elektroden über, ohne einzutreten. Je dünner die Glas ist, je eher werden sie geladen; aber in einem bestimmten Abstand zwischen den Elektroden, bei welchem sie nicht mehr laden können, bleiben.

Ueberhaupt ist es wohl allgemeine Regel der Ladung, welche die mit den Elektroden verbundenen Flaschen annehmen, abhängt von einem gewissen Widerstand, der sich der Elektricität zwischen den Elektroden entgegenstellt. rührt es ohne Zweifel zum Theil her, dass man bei großen Kugeln endigen, die Entladungen bei kleinen Kugeln.

Bei Spitzen treten indess noch eigenthümliche Erscheinungen auf.

Wenn dieselben einen gegenseitigen Abstand von 15 Mm. haben, so erfolgt, wie eben geschildert, eine Entladung. Schiebt man sie nun näher zusammen, so man meinen, man vermindere den Widerstand zwischen ihnen, befördere also den Ausfluss der Elektricität; allein statt dessen bekommt man Folge hellleuchtende Fünkchen, die groÙen Inductionsfunken haben.

Andererseits wenn man die negativ geladene kleine Kugel, z. B. eine von 14 Mm. Durchmesser, mit der positiv geladenen Kugel, die von 14 Mm. Durchmesser ist, sollte man meinen, man vergrößere den Abstand zwischen ihnen, so bekommt man eine Entladung.

den Elektroden, verstärke also die Ladung der Flaschen und erhalte demgemäfs längere und kräftigere Entladungsfunken.

Allein gerade das Gegentheil ist der Fall. Die Funken haben kaum eine Länge von 4 bis 5 Mm. Die Kugel mag die positive oder negative Elektrode bilden.

Ueberhaupt habe ich auf diese Weise mittelst der Influenzmaschine keine längeren, oder kaum so lange und kräftige Funken aus einer Spitze erhalten, als eine einzeln geladene Flasche liefert, wenn man ihrem negativen Knopf rasch eine mit dem äufseren Beleg verbundene Spitze nähert.

Ganz anders aber gestaltet sich die Sache, wenn man in die Bahn des Stromes der Maschine noch eine *zweite Luftstrecke* einschaltet, die durch *Kugeln* begränzt ist.

Früher bediente ich mich dazu der in den Monatsberichten von 1867 (S. 809)¹⁾ beschriebenen Hülfskugel, welche mittelst eines Stiftes in dem Gestell der Maschine befestigt wurde.

Die neuere Maschine des Hrn. Hòltz, die ich seit einiger Zeit vorzugsweise zu meinen Untersuchungen gebrauche, erlaubt diese Befestigungsweise nicht, da sie bekanntlich nur eine einseitige Axe besitzt, welche vorn Alles frei läfst, bis auf die beiden Stützen, welche die Elektroden tragen.

Ich habe daher die erwähnte Hülfskugel ersetzt durch ein bewegliches Stativ, welches zwischen die Elektroden gestellt werden kann.

Dieses Stativ trägt auf einer isolirenden Säule, die sich verlängern und verkürzen läfst, eine horizontal durchbohrte Kugel und in dieser Durchbohrung einen kurzen Stift, auf welchen, je nach Erfordernifs, spitze Hohlkegel oder Kugeln aufgesteckt werden können. Mittelst dieser kleinen Vorrichtung lassen sich Einschaltungen aller Art mit grofser Leichtigkeit bewerkstelligen.

Zu vorerwähntem Zweck stecke ich nun auf das eine Ende des horizontalen Stiftes einen spitzen Hohlkegel und auf das andere eine Kugel von 24 Mm. Durchmesser und

1) Annal. Bd. 134, S. 9.

gebe dem Stativ eine solche Stellung ebenfalls in einem Kegel endigend und die Kugel der mit einer gleichnamigen Elektrode gegenübersteht, folgestrecke Kegel oder Spitzen, und in einander zugewandt sind.

Bringt man nun zuvörderst die K Berührung und giebt den Spitzen einstand von 12 bis 14 Mm., so erhält sobald man die Maschine in Thätigkeit Funken, von denen vorhin die Rede

Zieht man hierauf die Kugeln la sieht man, daß diese Funken bedeuten und darin fortfahren, bis die K natürlich auch Funken überspringen Abstand von etwa einen Zoll erreicht Vergrößerung dieses Abstandes sieht schen den Spitzen an Helligkeit abnehmen werden als sie anfänglich waren, und dem zischenden Geräusch, daß in K Funken untermischt sind mit Büschel

Bei noch weiterer Vergrößerung der Kugeln wechseln in beiden Luft Büschel mit einander ab; und endlich von dem ab alle Funken verschwinden schel und Glimmlicht in beiden Luft

Größere Kugeln, z. B. von 39 M man etwas weiter auseinander ziehen schwindend zu machen; sonst sind d bei kleineren Kugeln ähnlich.

Immer sind dabei die *Entladungs* strecken einander gleich, man mag nicht, rein oder untermischt. Nien beobachten können, daß in der einen und in der anderen Büschel erschien

In dem eben beschriebenen Versuch zwischen den Spitzen constant gehalten

Man kann ihn aber auch vergrößern, sobald man dem Abstand zwischen den Kugeln eine entsprechende Grösse giebt, und dabei zeigt sich dann, daß die Funken eine ganz überraschende Länge erlangen können.

Ich habe nicht allein aus den erwähnten Hohlkegeln, sondern aus den feinsten Nadelspitzen Funken von *drei Zoll Länge* hervorschießen gesehen, wenn zugleich die Kugeln einen Abstand von einem Zoll besaßen. Sie waren heller als die Funken zwischen letztere, aber ihr eigenthümlich knarrend zischendes Geräusch zeigte, daß sie mit Büscheln untermischt waren.

Die zweite, von Kugeln begränzte Luftstrecke hat bei diesen Erscheinungen zunächst die Wirkung, daß sie eine stärkere Ladung der Flaschen gestattet als zwischen bloßen Spitzen möglich ist; und es ist wohl klar, daß, wenn in dieser Luftstrecke eine Funken-Entladung stattfindet, eine solche auch nothwendig in der anderen Strecke, in der zwischen den Spitzen, eintreten muß, weil diese dadurch urplötzlich mit einer so großen Elektrizitätsmenge versehen werden, daß sie gewaltsam ausbrechen muß.

Allein die Funkenbildung zwischen den Kugeln ist wiederum abhängig von der Grösse der Luftstrecke zwischen den Spitzen, und diese Abhängigkeit anzugeben, möchte wohl ein schwieriges Problem seyn.

Wie sehr die Funkenbildung bei diesen Versuchen von der relativen und auch absoluten Grösse der beiden Luftstrecken abhängt, läßt sich in recht anschaulicher Weise darthun, wenn man den gegenseitigen Abstand der Elektroden, also die Summe der beiden Luftstrecken constant läßt, und bloß ihr relatives Verhältniß durch Verschieben des beweglichen Stativs verändert.

Setzt man zuvörderst die Spitzen mit einander in Berührung, und giebt den Kugeln einen gegenseitigen Abstand von etwa drei Zoll, so erhält man zwischen den letzteren die gewöhnlichen Funken.

Rückt man nun, durch Fortschieben des Stativs, die Spitzen etwas auseinander, auch nur eine halbe oder ganze

Linie, so verschwinden die Funkzischendem Geräusch in beiden und Glimmlicht.

Dasselbe ist auch der Fall 1 des Abstandes zwischen den Spitzen über zwei Zoll angewachsen, die Kugeln also auf ungefähr einen Dann treten wiederum helle Funken immer, in beiden Luftstrecken, zu hellere und compactere als zwischen

Ueber diese Gränze hinaus abermals, um einem Funkzischenden und dieser hält sich bis endlich, schieben des Stativs, die Kugeln kommen und folglich die eine Luft

Dies ist der Vorgang, wenn Luftstrecken nur durch Spitzen, Kugeln begränzt ist. Dreht man das in beiden Luftstrecken der übersteht, so bekommt man in Kugeln mögen positive oder negative

Je nach der GröÙe der Kugeln gegenseitigen Abstandes, den man ihnen die Spitzen einander berühren, sind verschieden, jedoch in ihrem Grade dieser anfängliche Abstand ist, Spitzen auseinander gebracht werden vernichten.

Es macht auch im Allgemeine die durch Kugeln begränzte Luftstrecken positiven oder positiven Elektrode liegen

Es ist indess zu bemerken, dass die positiven Elektrode liegt, diese Elektrode kürzer gemacht ist als die negative Abstand der Kugeln für den an den Spitzen sich berühren, eine gewisse die sonderbaren, bei Tageslicht

zum Vorschein kommen, welche neuerlichst Hr. Riefs entdeckt, und *schwache Funken* genannt hat¹⁾, die aber sogleich in hellleuchtende übergehen, so wie man den gegenseitigen Contact der Spitzen unterbricht.

Offenbar kann aus einer Spitze kein Funke hervorbrechen, wenn nicht zuvor das bekannte Zerstreuungsvermögen derselben auf irgend eine Weise unterdrückt worden ist. In den eben beschriebenen Versuchen mit zwei Luftstrecken, die man übrigens auch ohne Holtz'sche Maschine an einer gewöhnlich geladenen Leydner Flasche anstellen kann, wenn man derselben eine isolirte, abwärts in einer Kugel endende Nadel gegenüberstellt und dieser Kugel eine zweite, mit dem äusseren Belage verbundene Kugel nähert, wird diese Unterdrückung durch das plötzliche Ueberschlagen der Funken zwischen den Kugeln bewerkstelligt¹⁾.

Es giebt indess noch andere Methoden, die zu demselben Ziele führen. Eine der einfachsten und wirksamsten ist folgende:

Nachdem man bei der vorhin angewandten Vorrichtung die Luftstrecke zwischen den Kugeln annullirt hat, hält man eine Tafel von s. g. Kamm-Masse dicht vor der Nadelspitze, setzt die Maschine in Thätigkeit und zieht die Tafel hierauf rasch hinweg. Jedesmal wenn dieses geschieht, giebt die Nadel einen Funken, den ich auf diese Weise von mehr als drei Zoll Länge erhalten konnte, sobald sie die positive Elektrode bildete. Eine Glasscheibe, eine Holztafel, ja selbst eine isolirte Metallplatte wirkt ähnlich; nur muß sie immer

1) Diese Ann. Bd. 137, S. 451.

2) Riefs erwähnt in seiner Elektricitätslehre, Bd. II, S. 558, Versuche, die ein Hr. Musgrave i. J. 1778 auf Veranlassung des Streites über die vortheilhafteste Gestalt der Blitzableiter angestellt hat. Diese Versuche streifen insofern an die hier beschriebenen, als dabei zwei durch eine Luftstrecke getrennte Conductoren angewandt wurden, von denen der zweite Funken auf eine Spitze aussandte, wenn er solche von dem ersten erhielt. Von der Wirkung zwischen zwei Spitzen ist aber nicht die Rede, und ebensowenig wird die Abhängigkeit der Erscheinungen von der absoluten und relativen GröÙe beider Luftstrecken in Betracht gezogen. Die Musgrave'schen Versuche machen also die gegenwärtigen durchaus nicht überflüssig.

Spitzen genau so verhalten, wie die Entladungsfunken der Flaschen.

Man kann sie übrigens den Flaschenfunken beliebig nähern, wenn man sich der linsenförmigen Conductoren bedient, welche ich in den Monatsberichten von 1867 (S. 297) ¹⁾ beschrieben habe. Je näher man zwei solche Conductoren einander gegenüber aufstellt, je mehr man also den auf ihnen angehäuften Elektricitäten Gelegenheit giebt, verdichtend auf einander einzuwirken, desto mehr werden diese Funken den compacten Entladungsfunken der Flaschen ähnlich.

XIV. *Ueber Aetzfiguren und Asterismus am Doppelpath; von Dr. Heinrich Baumhauer.*

In einer im Decemberheft v. J. dieser Annalen enthaltenen Mittheilung gab ich an, daß geätzte Hauptrhomboëderflächen von Kalkspath zuweilen eine Structur zeigen, welche die Zusammensetzung des ganzen Krystalls aus kleinen Rhomboëdern erkennen lasse. Auf der beigefügten Abbildung hatten die kleinen Rhomboëder die Lage, daß eine Kante der hervortretenden Rhomboëderecken nach dem Scheiteleck des ganzen Krystalls gerichtet war. Fortgesetzte Beobachtungen haben mich nun gelehrt, daß dabei durch die mikroskopische Betrachtung eine kleine optische Täuschung untergelaufen ist. Die geätzten Flächen verhalten sich nämlich im durchfallenden Lichte wie die bekannten Lithophanien, wobei das Vertiefte erhaben und das Erhabene vertieft erscheint. Es liegen also die als erhöht betrachteten Rhomboëderecken in Wirklichkeit vertieft, wodurch sich das wahre Structurbild gegen den Scheitel des ganzen Krystalles einfach umkehrt. Die vertieften Ecken entstehen aus anfangs gebildeten dreiseitigen Vertiefungen. Daraus erklärt

1) Diese Ann. Bd. 132, S. 132.

sich auch leicht, weshalb der Asteris-
turverhältnissen wesentlich derselbe

Etwas Bestimmtes über die relat-
henden Ecken anzugeben, ist zum
Die Concentration der Säure und
kung sind nämlich von Einfluß auf
so dafs, abgesehen von den optische
krystallographische Bestimmung fast

In einem der folgenden Hefte
meiner weiteren Untersuchungen üb-
rismus mittheilen.

XV. *Ueber eine neue fluore-* *von John Par*

(*Phil. Magaz.* 1869, Aug)

Wenn Anilin mit Quecksilberchlorid
det sich, ausser Anilinroth, in nicht
eine Substanz, welche eine so m-
besitzt, dafs ich, da ich noch kein
finden können, nur glauben kann,
tet geblieben. Die durch den erwä-
rohe Masse, zerrieben, mit Wasser
gewaschen, giebt eine ätherische L-
centrirten Zustand eine Fluorescenz
von der keines bekannten Körpers
diese Weise backt jedoch die Sub-
so dafs es schwer hält die besagte
Fluoranolin nennen will, vollständig
sere Methode scheint die zu seyn, d

- 1) Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, die r-
sigkeit zu untersuchen, welche kürzlich H
anderen Procefs erhalten hat.

in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst, Ammoniak in Ueberschufs hinzusetzt, und dann mit Aether wäscht. Die so erhaltene ätherische Lösung muß wiederholt mit Wasser gewaschen werden, bis das Waschwasser nicht mehr nelkenroth wird. So gereinigt besitzt sie eine grünlich gelbe Farbe und zeigt eine grüne Fluorescenz. Läßt man sie freiwillig eintrocknen, so besteht der Rückstand aus zwei amorphen Substanzen, einer rothen und einer orangefarbenen, welcher letzterer die Fluorescenz anzugehören scheint. Es ist mir bisher nicht gelungen, die rothe Substanz vollständig zu entfernen, allein es glückt in grossem Maasse, wenn man die ätherische Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wäscht (welche das rohe Fluoranilin vollständig auszieht), mit Zink reducirt, Ammoniak in Ueberschufs zusetzt, mit Aether auszieht, und erforderlichenfalls den Proceß wiederholt. Aus Anilinroth, welches die HH. Maule und Nicholson durch einen mir unbekannten Proceß dargestellt hatten, wurden an 10 Proc. rohes Fluoranilin gewonnen. Wenn man die ätherische Lösung des Fluoranilins freiwillig verdunsten läßt, bis aller Aether davon gegangen ist, und sie dann im Wasserbade erhitzt, um den kleinen Rückstand von Wasser auszutreiben, so entwickelt sich ein starker Pfeffermünz-Geruch. Verstärkt man die Hitze, so verflüchtigt sich eine Substanz, die zu einer dunkelbraunen, in Aether unlöslichen Masse erstarrt, und bei noch fernerer Erhitzung entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure.

Das Fluoranilin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem jedoch etwas löslich, und fällt beim Erkalten daraus nieder. Es ist löslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure (zur Unterscheidung von Chrysanilin) Schwefelsäure und Essigsäure, fluorescirende Lösungen mit ihnen bildend; es wird nicht vom Schwefel-Ammonium angegriffen, aber ein wenig von unterchlorigsaurem Kalk. Die alkoholische Lösung ist viel dunkler als die ätherische, und nicht so fluorescirend; allein ein Zusatz von Alkohol zu einer Lösung des Fluoranilin in Chlorwasserstoffsäure verstärkt

die Fluorescenz; und in der That wurde diese Substanz aufmerksam, als ich jene alkoholischen Lösung von Anilinroth hinzusetzte. Diese Substanz ist sehr merkwürdig durch eine Quarzlinse konisch gemachtes Licht auf eine concentrirte ätherische Lösung so werden alle Strahlen, welche Fluorescenz vermögen, an der Oberfläche absorbirt, so daß der kegelförmige Lichtkegel in der Flüssigkeit sichtbar ist; allein in der ätherischen Lösung entsteht ein glänzender grüner Kreis um die ätherische Lösung und deren Fluorescenz zeigt eine merkwürdige Aehnlichkeit mit denen des Anilinroth, jedoch mit dem Unterschied, daß, wenn man das Fluorescenzlicht in einem Spectroskop untersucht, das Fluoranilins sich continuirlich erweist, während das des Uranglases discontinuirlich ist.

Nachschrift.

Seit der Abfassung des obigen Aufsatzes in dem mit Zinnchlorid dargestellten Anilinroth eine andere dem Fluoranilin verwandte fluorescirende Substanz entdeckt. Das Fluorescenzspectrum besteht aus Roth, einer sehr hellen grünen Zone und nur etwas Blau. Für das unbewaffnete Auge hat die Fluorescenz eine kalte blaue Farbe.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXIX.

I. Ueber den Gang elektrischer Inductions- und Disjunctions-Ströme durch Gase von verschiedener Dichtigkeit und zwischen Polen von verschiedener Form; von E. Edlund.

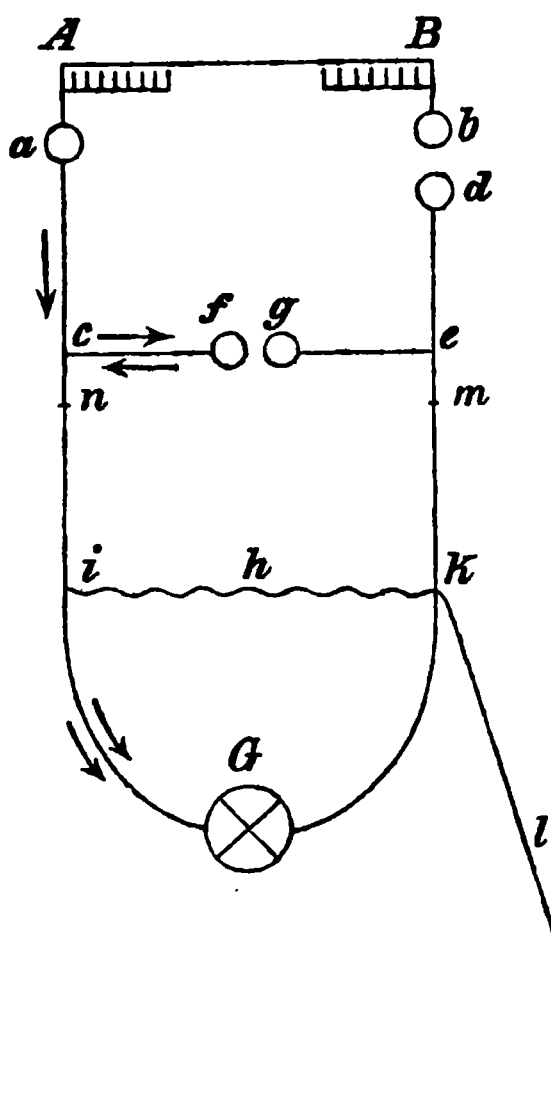
(Vorgetragen in der k. schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm den 13. October 1869.)

1. **D**er Kürze wegen werde ich in dem Folgenden für die Ströme, welche in dem galvanischen Lichtbogen oder in dem elektrischen Funken entstehen, die Benennung elektrische Disjunctions-Ströme anwenden, und im Zusammenhang hiermit die Kraft, welcher dieselben ihren Ursprung verdanken, die elektromotorische Kraft der Disjunction nennen. Dieser Name deutet darauf hin, daß zum Hervorbringen dieser Ströme die Leitung abgebrochen seyn muß, damit ein Lichtbogen oder Funken entstehen könne, so wie auch, daß die Pole, zwischen denen das Licht-Phänomen gebildet wird, mechanisch zerrissen werden.¹⁾

Bei der Untersuchung benutzte ich dieselbe Elektrophor-Maschine, die bei meinen frühern Versuchen über diese Ströme angewandt wurde. Mit der Kugel *a* (siehe nachstehende Figur), auf dem einen Einsauger, ist ein isolirter Kupferdraht *ac* direct verbunden, dagegen schließt

1) Im Nachfolgenden werde ich den Ausdruck »Zerreißung der Pole« anwenden, um die ganze mechanische Arbeit, die der Strom im Funken verrichtet, zu bezeichnen, obgleich diese Arbeit nicht allein zur Zerreißung der Pole, sondern auch, um den abgerissenen Partikeln ihre Geschwindigkeit zu geben, die Luftmassen in Bewegung zu setzen, u. a. verwendet wird.

der isolirte Kupferdraht *de* mit einer Messingkugel in der Nähe von *b*. Von *c* und *e* gehen isolirte Leitungsdrähte



zu den Kugeln *f* und *g*. Zwei andere Leitungsdrähte gehen von den Punkten *c* und *e* zum Galvanometer *G*, von welchem Instrument ich schon früher eine Beschreibung gegeben. Die Brücke *h*, welche aus einem Neusilberdrahte besteht, verbindet die Punkte *i* und *k* mit einander; *l* ist ein Ableitungsdraht zur Erde und *m* ein, aus einem feinen Neusilberdrahte bestehender Rheostat. Die Ausschläge, welche die Galvanometer-Nadel zeigt, wenn die Maschine in Wirksamkeit gesetzt ist, werden durch drei verschiedene Ströme verursacht, näm-

lich: 1) den Theil des Entladungsstroms der Maschine, welcher durch die Galvanometer-Rolle geht, 2) den Disjunctions Strom, welcher in dem Funken zwischen *f* und *g* entsteht, und 3) durch die Inductions-Ströme, welche bei der Entladung in der Galvanometer-Rolle hervorgebracht werden. Was den ersten Strom betrifft, so ist derselbe unter gewöhnlichen Verhältnissen im Vergleich zu den übrigen so unbedeutend, daß man keine Rücksicht darauf zu nehmen braucht. Dagegen giebt der Disjunctions-Strom einen bedeutenden Ausschlag; aber dieser wird im hohen Grade vermindert, wenn die Inductions-Ströme von der Galvanometer-Rolle den Funken zwischen *f* und *g* durchlaufen. Wie ich schon in einem vorhergehenden Aufsatze gezeigt habe¹⁾, wirkt nämlich der Funke wie ein elektrisches Ventil, das ist: er läßt den einen der beiden gleich großen, aber in entgegengesetzter Richtung gehenden In-

1) »Oefversigt af Vet. Academiens Förhandl.« 1868. p. 457. Pogg. Ann. Bd. 186, S. 337.

ductions-Ströme in größerer Portion durchgehen andern. Der hierdurch entstehende Unterschied d Inductions-Ströme wirkt deshalb auf die Magnetnadel und dies geschieht immer auf eine solche Weise, vom Disjunctions-Strome verursachte Ausschlag v wird. Will man also die Größe der Disjunction unter verschiedenen Verhältnissen untersuchen, so die Versuche so anordnen, daß die Wirkung d tions-Ströme auf die Magnetnadel so viel wie mö gehoben wird. Dies läßt sich am leichtesten da Stande bringen, daß eine Brücke zwischen den l und k gelegt wird. Dann geht nur ein Theil d dungsstromes von der Maschine durch die Galv Rolle, und die Induction wird aus diesem Grunde her; überdies gehen von den beiden entgegenges ductions-Strömen gleiche Theile durch die Brücke durch ihre Wirkung auf die Magnetnadel aufgehoben. Nur der Theil der beiden Ströme, welcher d Funken geht, kann eine Wirkung auf die Magnetnadel üben. Damit dieser Theil so gering wie möglich möge, muß der Widerstand in der Brücke im Vergleich zu dem im Rheostat und im Funken zusammen seyn. Aber in demselben Maasse wie der Widerstand der Brücke vermindert wird, wird auch der Ausschlag des Disjunctions-Stromes verringert, weil dieser das Galvanometer weniger durch den Funken zum Weg mehr und mehr durch die Brücke statt des Galvanometer nimmt. Der Widerstand in der Brücke deshalb nicht geringer gemacht werden, als daß die Wirkung der Inductions-Ströme auf die Magnetnadel gerade unmerklich wird.

Nach angestellten Versuchen ergab es sich, Neusilberdraht von 27 Centimeter Länge und 0,7 Millimeter Durchmesser diese Bedingungen erfüllte, und derselbe deshalb als Brücke vor das Galvanometer gesetzt. Die Wirkung der Inductions-Ströme auf die Magnetnadel durch unmerkbar wurde, liefs sich auf folgende Weise setzen: Eine Inductions-Rolle (R), genau von derselben

schaffenheit, wie die Galvanometer-Rolle, wurde in die Leitung zwischen m und h eingefügt, und vor dieselbe als Brücke ein Neusilberdraht, von derselben Länge und demselben Durchmesser wie der vorige, gesetzt. Die Galvanometer-Rolle und die Rolle R befanden sich also beide in gleicher Lage: sie mußten gleich große Inductions-Ströme hervorbringen, und von diesen mußten gleich große Theile die respectiven Brücken durchgehen. Kann es also bewiesen werden, daß die Inductions-Ströme von der Rolle R keinen Einfluß auf den Ausschlag der Magnetnadel haben, wenn die Brücke sich vor der Rolle befindet, so gilt dieser Beweis auch für die Galvanometer-Rolle. Von den angestellten Beobachtungen mögen hier folgende angeführt werden, wobei noch zu bemerken ist, daß der Widerstand in den Leitungsdrähten und im Funken im Verhältniß zu dem in der Rolle und in dem ebengenannten Neusilberdrahte so groß war, daß man auf letzteren keine Rücksicht zu nehmen brauchte.

Versuch 1. Der Neusilberdraht in der Leitung zwischen m und k . Wenn die Maschine in Bewegung gesetzt war, erhielt man folgende Ausschläge:

$$\begin{array}{r} 35,5 \text{ Scalentheile} \\ 35,5 \\ \hline \text{Mittel } 35,5. \end{array}$$

Versuch 2. Die Rolle R in der Leitung zwischen m und k , so daß der Neusilberdraht die Brücke zu derselben bildete.

$$\begin{array}{r} \text{Ausschläge:} \\ 35,8 \\ 37,6 \\ \hline \text{Mittel } 36,7. \end{array}$$

Versuch 3. Um nachzusehen, ob irgend eine Veränderung in der Maschine vorgegangen, wurde der erste Versuch wiederholt.

$$\begin{array}{r} \text{Ausschläge.} \\ 34,3 \\ 37,3 \\ \hline \text{Mittel } 35,8. \end{array}$$

Wenn die Rolle *R* mit der Brücke versehen war, wurde also kein Zeichen von Induction bemerkt: War dagegen die Brücke fortgenommen, so wurde der Ausschlag um mehr als die Hälfte verringert.

Nachstehende Versuche wurden auf dieselbe Weise wie die vorhergehenden angestellt, nachdem der Widerstand im Rheostat verdoppelt war.

Versuch 4. Der Neusilberdraht in der Leitung.

Ausschläge:	
	20,5
	21,5
	21,5
Mittel	<u>21,2.</u>

Versuch 5. *R* nebst dem Neusilberdrahte eingesetzt der letztere als Brücke zu der ersteren.

Ausschläge:	
	21,6
	20,5
Mittel	<u>21,0.</u>

Versuch 6. Derselbe Versuch wie No. 4.

Ausschläge:	
	22,8
	22,1
Mittel	<u>22,4.</u>

Diese Reihe gab also dasselbe Resultat wie die erste.

Um die Beschaffenheit der elektromotorischen Kraft der Disjunction zu untersuchen, wenn der Funken sich in verschiedenen, mehr oder weniger verdünnten Gasen, bildete, wurde ein Glas-Cylinder, 12 Centimeter lang und 7,0 Centimeter im Durchmesser, angewandt. An den beiden Enden des Cylinders konnten Deckel von Messing luftdicht festgeschraubt werden. In der Mitte jedes Deckels war eine Stopfbüchse, durch welche eine runde Messingstange luftdicht hin und her geschoben werden konnte. Auf den innern Enden dieser Messingstangen wurden die Polstücke, die bei den Versuchen angewandt wurden, festgeschraubt.

Die äußern Enden waren mit Klappung der Leitungsdrähte versehen war ihrer Länge nach in Millimetern stand zwischen den Polen zu bestimmen waren von den Deckeln und Auf dem einen dieser Messingdeckeln Hahn versehene Messingröhre festgeändert Ende mit einer Schraube der Luftpumpe paßte, versehen war. Der Glas-Cylinder wurde so gebogen, so daß der Glas-Cylinder eine horizontale Lage hatte.

Um mich zu überzeugen, ob die Funken sich in der verdünnten Luft ausbreiten konnte, wurde der Glas-Cylinder zwischen die Elektroden gesetzt, und die Luft bis zu einem Tausendtheil ausgepumpt. Der Funke bei *fg* wurde beobachtet.

Versuch 7. Der Neusilberdraht

Ausschläge:

15,7

15,7

Mittel 15,7.

Versuch 8. R nebst dem Neusilberdraht letztere als Brücke zu der ersteren

Ausschläge:

13,8

13,0

Mittel 13,4.

Versuch 9. Gleich mit No. 7.

Ausschläge:

12,0

12,7

15,5

Mittel 13,4.

Eine deutliche Wirkung der Induktion wurde also nicht beobachtet werden, und

auch statt, wenn die Luft bis zu einem Drucke von 6 Millimeter ausgepumpt wurde. Bei allen nachfolgenden Versuchen blieb die Brücke auf derselben Stelle vor dem Galvanometer stehen. Die erhaltenen Ausschläge waren also unabhängig von den Inductions-Strömen der Galvanometer-Rolle. Wenn im Folgenden nichts anders angegeben wird, bestanden die Pole aus zwei gleich grossen Messingkugeln.

2. Vergleichung zwischen trockner und mit Feuchtigkeit gesättigter atmosphärischer Luft.

Die Luft wurde auf die Weise getrocknet, dafs sie vor ihrem Eintritt in den Glasylinder langsam durch zwei Glasgefäfse, die mit von concentrirter Schwefelsäure durchdrungenen Bimsteinstücken gefüllt waren, und darauf durch eine mit Chlorcalcium angefüllte Röhre geleitet wurde. Ge- feuchtet wurde die Luft dadurch, dafs sie eine längere Glasröhre, welche in Wasser getränkte Papierstücke enthielt, durchgehen mufste.

Versuch 10. Mit Feuchtigkeit gesättigte Luft im Glasylinder.

Ausschläge:

36,8

37,3

42,3

40,3

Mittel 39,2.

Versuch 11. Trockne Luft.

Ausschläge:

49,7

52,0

53,0

Mittel 51,6.

Versuch 12. Gleich mit No. 10.

Ausschläge:

41,8

44,3

39,6

Mittel 41,9.

Das veränderten Verhältnissen gab eine andere Reihe folgende Resultate:

13. Mit Feuchtigkeit gesättigte Luft.

Ausschläge:

35,8

35,8

38,3

Mittel 36,5.

14. Trockne Luft.

Ausschläge:

44,5

42,0

42,0

Mittel 42,8.

15. Gleich mit No. 13.

Ausschläge:

34,5

34,0

35,5

Mittel 34,7.

Ausschlag wird also in trockner Luft immer grösser als in der mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Auch wenn man die Luft im Arbeitszimmer, die bei weitem mit Feuchtigkeit gesättigt war, verglichen wurde, war der Ausschlag grösser in der trocknen Luft. Bei einem Versuche erhielt man für die getrocknete Luft einen Ausschlag von 8, und für die nicht getrocknete einen von 6,1 Scalentheilen.

Es ist nicht leicht zu seyn, die Ursachen vollständig zu erklären, warum man den grössern Ausschlag erhielt, wenn die Funkenbildung in trockner Luft gebildet wurde. Folgender Umstände dürfte jedoch hierbei in Betracht zu ziehen seyn. Die Funkenbildung in trockner Luft ist es erforderlich, eine grössere elektrische Dichtigkeit auf den Polflächen grösser als wenn die Luft feucht ist. Vor der Funkenbildung ist eine grössere elektrische Dichtigkeit auf den Polflächen, bis

sie hinreichend groß ist, um die Luftschicht zwischen ihnen zu durchbrechen. In feuchter Luft erscheint deshalb der Funke früher bei geringerer elektrischer Dichtigkeit. Dadurch wird die Zerreibung der Polflächen geringer, welches eine Verminderung der elektromotorischen Kraft der Disjunction zur Folge hat. Da das Leitungsvermögen des Funkens ohne Zweifel von der Menge der losgerissenen Metallpartikel abhängig ist, so wird auch dieses dadurch geringer. Wenn nun zu gleicher Zeit eine Verminderung der elektromotorischen Kraft und des Leitungsvermögens stattfindet, falls die Luft feucht ist, so muß eine Abnahme in der Größe des Ausschlages daraus erfolgen. Das Verhältniß mit verdünnten Gasen scheint für dieselbe Erklärungsart zu sprechen.

Versuch 16. Der Glaszylinder wurde mit Kohlensäure gefüllt, ausgepumpt, und von neuem mehrere Male gefüllt, bis man sicher seyn konnte, daß er keine Luft mehr enthielt. Die Kohlensäure, welche aus Marmor und Salzsäure bereitet wurde, und bei angestellter Probe erwies, daß sie kaum merkbare Spuren von fremden Gasen enthielt, wurde vor ihrem Eintreten in den vorhin genannten Apparat getrocknet. Die Polkegel im Glaszylinder mußten nahe zusammengeschoben werden, weil der Funke sonst nicht überspringen wollte, da der Cylinder mit Kohlensäure angefüllt war. Diefes ist die Ursache, daß die Ausschläge relativ klein wurden.

Mit Kohlensäure erhielt man nun folgende Ausschläge:

16,3
13,3
15,3
16,8
<hr/>
Mittel 15,4.

Versuch 17. Der Glaszylinder war mit Luft gefüllt, (nicht getrockneter).

Ausschläge:
6,2
6,2
7,2
<hr/>
Mittel 6,5.

Versuch 18. Gleich mit No. 16.

Ausschläge:

17,0

15,5

14,0

Mittel 15,5.

Einige andere Beobachtungen gaben das nämlich einen bedeutend grössern Ausschlag als für Luft.

Versuch 19. Der Glaszylinder wurde gefüllt, der vor dem Eintreten in den Cylind

13,5

11,5

11,5

Mittel 12,2.

Versuch 20. Der Cylinder war mit Luft

Ausschläge:

6,0

5,5

5,7

Mittel 5,7.

Versuch 21. Gleich mit No. 19.

Ausschläge:

14,3

15,3

14,8

Mittel 14,8.

Auch mit Wasserstoff war der Ausschlag tend grösser als mit Luft. War dagegen der Leuchtgas gefüllt, so wurde der Ausschlag nicht grösser, als mit atmosphärischer Luft. Mit der Mischung erhielt man den Ausschlag 13,5 und 11,9.

3. Um die Abhängigkeit des Disjunctiv der Dichtigkeit des Gases, worin der Funken

zu erforschen, wurden Versuche mit atmosphärischer Luft, Kohlensäure und Leuchtgas angestellt. Die beiden erstgenannten waren getrocknet, das letztere dagegen nicht. Nur die erhaltenen Mittelzahlen mögen hier angeführt werden.

Der Druck im Glaszylinder	1 Atm.	140 ^{mm}	80 ^{mm}	40 ^{mm}	20 ^{mm}	4 ^{mm}
Ausschläge	46,0	7,0	15,8	20,6	20,9	65,9
für atm. Luft	42,7	6,5	13,7	—	—	56,1
		6,3	13,7			
			17,4			
Mittel:	44,4	6,6	15,2	20,6	20,9	61,0.

Wenn der Druck von 1 Atmosphäre bis 140^{mm} vermindert wurde, nahm der Ausschlag von 44,4 bis 6,6 Scalentheilen ab, worauf er sich wieder erhöhte, bis er endlich für 4^{mm} Druck gröfser wurde, als für 1 Atmosphäre.

Die Versuche mit der getrockneten Kohlensäure führten zu einem analogen Resultate; der Ausschlag wurde am geringsten bei 140^{mm} Druck, worauf er wieder anfang zuzunehmen.

Der Druck im Glaszylinder	1 Atm.	140 ^{mm}	80 ^{mm}	40 ^{mm}	20 ^{mm}	7 ^{mm}
Ausschläge für Kohlensäure	23,6	3,4	15,1	7,0	11,9	15
		5,0	19,9	8,7	16,5	
Mittel:	23,6	3,2	17,8	7,9	14,2	15,0.

Bei Leuchtgas zeigte sich ebenfalls ein Abnehmen im Ausschlage, wenn der Druck vermindert wurde, obgleich die Variationen hier nicht so grofs wurden wie bei den beiden vorhergehenden Gasen. Für diese Gasmischung erhielt man folgendes Resultat:

Der Druck im Glaszylinder	1 Atm.	140 ^{mm}	80 ^{mm}	40 ^{mm}	20 ^{mm}	6 ^{mm}
Ausschläge	40,1	28,6	23,8	—	21,8	41,9
für Leuchtgas	39,2	27,1	26,3	24,9	25,0	49,3
Mittel:	39,7	27,9	25,1	24,9	23,4	45,6.

Dafs die Ausschläge erst ab- und hernach wieder zunehmen, wenn der Druck vermindert wird, deutet darauf hin,

dafs der Ursachen zu diesen Variationen mehre Gröfse der Ausschläge ist von der elektromotorischen von dem Leitungsvermögen des Funkens und sei abhängig. Dafs die elektromotorische Kraft mit d abnimmt, folgt daraus, dafs die Abreibung der geringer wird, je nachdem das Gas sich verdünnt elektrische Dichtigkeit der Polflächen, die für die bildung erforderlich ist, mit dem Drucke vermindert. Wenn nun das Leitungsvermögen des Gases, wie v lich ist, zunimmt, und die Dauer des Funkens wenn das Gas verdünnt wird, so enthält das gefu sultat, dafs die Ausschläge zuerst abnehmen und wieder wachsen, eben nichts Unerklärliches. Es jedoch noch weitere Untersuchungen, um mit B entscheiden zu können, ob die angedeutete Er annehmbar sey.

Im Zusammenhang hiermit wurden auch Ve einigen »Geißler'schen« Röhren gemacht, um n ob man den Disjunctionsstrom darin wahrnehmen. Drei derselben, wovon eine, der Aufschrift nach, eine andere Wasserstoff, und die dritte Chlor ent ten ganz deutliche Ausschläge; wogegen eine a Kohlensäure enthielt, so wie eine ohne Aufschr gültigen Beweis für das Daseyn eines Disjuncti gaben.

4. Bekanntlich bringt der galvanische Strom Lichtbogen eine stärkere Abreibung des positiv negativen Poles zu Stande. Wenn man zwei g

- 1) In einem frühern Aufsatze habe ich ohne experimentale nommen, dafs der elektrische Funke keiner bemerkbarer unterworfen sey, wenn ein galvanischer Strom in der einen Richtung hindurchgeht, und auf diese Annahme habe ich gegründet, die elektromotorische Kraft der Disjunction dir. Diese Annahme hat sich als unrichtig erwiesen. Der l eine bedeutende Veränderung durch den Durchgang de Stromes, so dafs die erhaltenen Bestimmungen nur für ein galvanischer Strom den Funken durchläuft, als gü werden können.

flächen zwischen denen die Entladung aus der Elektrophor-
maschine eine Zeit lang stattgefunden, genau betrachtet, so
ist es leicht, die positive Polfläche von der negativen zu
unterscheiden, weil die erstere mehr verändert erscheint, als
die letztere. Die positive Elektrizität ist also bei der Zer-
reibung am wirksamsten. Da die positive Elektrizität leicht
aus einer scharfen Spitze ausströmt, ohne dabei eine stär-
kere Zerreibung zu verursachen, so muß hieraus folgen, daß,
wenn der eine Pol aus einer Spitze und der andere aus
einer Planscheibe besteht, winkelrecht gegen die Entladungs-
richtung gestellt, die Zerreibung am stärksten wird, wenn
der positive Strom von der Scheibe zur Spitze geht. Wenn
die Entladung durch den Funken von der Scheibe zur Spitze
geht, ist es also zu erwarten, daß der Disjunctionsstrom
stärker werden müsse, theils, weil die elektromotorische Kraft
der Disjunction mit der Abreibung wächst, theils auch, weil
die Menge der von den Polen losgerissenen Partikel größer,
und deshalb das Leitungsvermögen des Funkens besser ist.

Um die Richtigkeit des hier Gesagten zu prüfen, wurde
auf der einen der beiden Metallstangen des Glaszylinders
eine runde Messingscheibe, 2,7^{mm} im Diameter, befestigt, und
auf dem Ende der andern Stange eine konisch scharf ge-
formte Spitze von Messing geschoben. Die Versuche wur-
den in einem mit Luft gefülltem Raume ausgeführt.

Versuch 22.

	Die Scheibe negativ.	Die Scheibe positiv.	Die Scheibe negativ.
Ausschläge	28,9	36,6	27,4
	27,9	34,1	25,9
	27,4	31,9	24,6
	24,0	34,1	25,4
Mittel:	27,1	34,2	25,8.

Versuch 23. Darnach wurden folgende Beobachtungen
angestellt, nachdem die Maschine etwas verändert, und die
Leitungen umgewechselt waren, so daß die Ausschläge nach
der entgegengesetzten Seite erfolgen mußten:

	Die Scheibe negativ.	Die Scheibe positiv.	Die Scheibe negativ.
Ausschläge	35,4	47,3	36,5
	34,7	46,3	36,7
	34,0	44,3	35,7
		42,0	36,2
<hr/>			
Mittel:	34,7	45,0	36,3.

Versuch 24. Die konische Messingspitze wurde entfernt, und an ihrer Stelle eine 3 Centim. lange Glasröhre, welche ein Platindraht von einem Millimeter im Durchmesser dicht umschloß, festgeschroben. Der Draht reichte gerade bis zu der Endfläche der Glasröhre. Hiermit wurden drei Versuchsreihen angestellt, wobei die Länge des Funkens 1, 2 und 3^{mm} war. Es ist hinreichend, hier nur die letzten Mittelzahlen anzuführen.

	Länge des Funkens.	Die Scheibe positiv.	Die Scheibe negativ.
Ausschläge	1 ^{mm}	12,0	8,1
	2 ^{mm}	26,2	19,2
	3 ^{mm}	47,5	37,6.

Aus den Versuchen 22 bis 24 geht mit Bestimmtheit hervor, daß die Disjunctionsströme am stärksten werden, wenn die positive elektrische Entladung von der Scheibe zur Spitze geht. Wie gesagt, ist die Ursache die, daß in diesem Falle die Zerreibung der Polflächen am stärksten ist. Es ist klar, daß der Unterschied zwischen den beiden Disjunctionsströmen geringer werden muß, wenn man statt einer Scheibe von Messing eine ähnliche von einem andern Metalle anwendet, welches leichter zu zerreiben ist, so daß die mechanische Arbeit, welche die Entladung verrichtet, um die Zerreibung zu bewerkstelligen, unbedeutender wird. Wenn man statt der Messingscheibe eine Quecksilberfläche anwendet, so besteht die mechanische Arbeit, welche die Entladung in den Funken verrichtet, größtentheils darin, den Quecksilberpartikeln ihre Geschwindigkeit bei der Trennung von der Fläche zu geben. Um dieses zu untersuchen, wurden folgende Versuchsreihen angestellt.

Versuch 25. Die vorhin benutzte konische Messingspitze wurde vertical über eine Porcellanschale, welche mit Quecksilber gefüllt war, gestellt. Das Quecksilber war durch einen Leitungsdraht mit dem Punkte *e* und die Spitze mit dem Punkte *c* verbunden. (Siehe die Figur S. 354). Hieraus ergaben sich folgende Resultate:

	Quecksilber positiv	Quecksilber negativ	Quecksilber positiv
Ausschläge (im Mittel:)	37,2	43,0	40,1.

Hier war also der Ausschlag gröfser, wenn das Quecksilber negativ war; bei den vorbergehenden Versuchen war das Verhältnifs umgekehrt. Die elektromotorische Kraft der Disjunction mufs also bei der Funkenbildung zwischen Quecksilberpolen geringer seyn, als zwischen Polen von Messing. Dieses wird durch nachfolgende zwei Versuchsreihen bestätigt.

Versuch 26. Die konische Messingspitze wurde entfernt, und eine Messingkugel, 17^{mm} im Durchmesser, eingesetzt, die, wie besondere Versuche zeigten, ungefähr gleich mit einer Scheibe von oben genannter Gröfse wirkte. Hierbei erhielt man in zwei von einander unabhängigen Beobachtungsreihen:

	Quecksilber negativ	Quecksilber positiv	Quecksilber negativ
Ausschläge (im Mittel:)	51,8	35,9	51,9
	28,4	16,9	29,2.

Folglich wurden die Ausschläge bedeutend geringer, wenn der positive Entladungsstrom durch den Funken von der Quecksilberfläche zu der Messingkugel ging.

Gegen oben stehende Versuche könnte man die Bemerkung machen, dafs die Quecksilberfläche nicht ihre ebene Form beibehält, während der Funken überspringt, sondern sich in Form einer Spitze gegen den gegenüberstehenden Pol erhebt. Der geringere Ausschlag, wenn die positive Entladung von der Quecksilberfläche zur Kugel geht, würde also unter dieser Voraussetzung dadurch verursacht werden,

dafs die Entladung von der Spitze zur Kugel ginge. Aber eine solche Erhöhung der Quecksilberfläche konnte nicht wahrgenommen werden. Uebrigens würde der Ausschlag, wenn man auch annähme, dafs sich sogar eine Spitze von derselben Ausdehnung wie die Messingspitze bildete, nicht so geringe werden können, wie er sich erwies, falls die Entladung von dem Quecksilber zur Kugel ging, wenn man nicht zugleich auch annähme, dafs das Quecksilber selbst dazu mitwirke, den Ausschlag geringer zu machen. Diese Versuche zeigen nur, dafs die elektromotorische Kraft der Disjunction zwischen Quecksilberpolen geringer ist als zwischen Polen von Messing; aber das wirkliche Verhältnifs zwischen diesen Kräften kann durch dieselben nicht gefunden werden. Um das Verhältnifs, wenn beide Pole aus Quecksilber bestehen, zu untersuchen, wurde auf folgende Weise verfahren:

Zwei mit Hähnen und Ablaufsröhren im Boden versehene Glasgefäße wurden mit Quecksilber gefüllt und so nebeneinander gestellt, dafs wenn die Hähne geöffnet wurden, die herausfließenden Quecksilberstrahlen so nahe an einander kamen, dafs ein Funke zwischen ihnen überspringen konnte. Das Quecksilber wurde in zwei abgeschiedenen Räumen eines darunter stehenden Glasgefäßes aufgefangen. Wenn das eine Gefäß mittelst eines Leitungsdrahtes mit dem Punkte *c* und das andere mit dem Punkte *e* verbunden war, erhielt man, sobald die Maschine in Bewegung kam, so deutliche Ausschläge, dafs über die elektromotorische Eigenschaft des Quecksilbers in fraglicher Hinsicht kein Zweifel obwalten konnte.

Dieselben Versuche wurden wiederholt, nachdem die Glasgefäße statt des Quecksilbers mit schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllt waren. Obgleich ein schwacher Funken, der sehr gut im Dunkeln sichtbar war, zwischen den beiden Wasserstrahlen übersprang, wurden doch keine deutlichen Ausschläge, welche dem Disjunctionsstrom zugeschrieben werden konnten, bemerkt. Ungeachtet dieses negativen Resultates zweifle ich doch nicht daran, dafs das Wasser in

dieser Hinsicht elektromotorisch ist, obgleich die Mitt mir zu Gebote standen, nicht zweckmäfsig waren, um zu zeigen.

5. In einem früheren Aufsatze habe ich bewiesen wenn die Inductionsströme, welche durch Elektro-Ind entstehen, Gelegenheit bekommen, einen elektrischen Funken zu durchlaufen, diejenigen Ströme, welche Funken in derselben Richtung wie der Entladungsstrom durchlaufen suchen, denselben am leichtesten zu durchgehen vermögen. Der Funke leistet also den Dienst elektrischen Ventils; von den beiden in entgegengesetzte Richtung gehenden Inductionsströmen wird derjenige gröfster Proportion durchgelassen, der in gleicher Richtung mit der elektrischen Entladung geht. Dafs auch der Strom einigermaafsen vorwärts kommt, kann man sich dem Aussehen des Funkens wahrnehmen. Wenn die Inductionsrolle in die Leitung zwischen e und g gesetzt (siehe Figur S. 354), so wird der Funke matter, und nicht in gleich weitem Abstände zwischen den Kugeln schlagen, als wenn die Rolle entfernt ist; ein Beweis dafs der Inductionsstrom, welcher beim Beginn des Funkens entsteht, und in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung geht, wirklich den Funken zum Theil durchgeht. In diesem Falle wird also die Intensität des Funkens durch die Induction vermindert; seine Intensitätscurve wird etwas ausgeplattet. Wenn dagegen die Inductionsrolle Platz zwischen e und h hat, wächst die Intensität des Funkens in Folge dessen, dafs der Inductionsstrom, welcher beim Beginn des Funkens entsteht, nun denselben in gleicher Richtung mit der Entladung durchgeht; der Funke hat gröfsere Schlagweite, als wenn die Rolle entfernt ist; seine Intensität ist gewachsen. Nun könnte man möglicherweise behaupten, dafs die Ursache, weshalb der Ausschlag des Disjunctionsstromes durch die Einsetzung der Inductionsrolle zwischen e und g oder zwischen e und h vermindert oder nicht daher komme, dafs derjenige Inductionsstrom, welcher in gleicher Richtung mit der Entladung hat, den Funken

er Proportion durchläuft, sondern dafs dieselbe darin
 icken sey, dafs die Intensitätscurve des Funkens eine
 veränderung erleidet, obgleich beide Inductionsströme
 leicht dabei vorwärts kommen. Dafs das Verhältnifs
 cht seyn kann, ist leicht auf folgende Weise einzu-
 :

Nir nehmen für einen Augenblick an, dafs beide In-
 nsströme in vollkommen gleicher Proportion den Fun-
 durchlaufen; dann sind auch die durchgangenen Elektri-
 nengen vollkommen gleich, die Inductionsrolle mag ent-
 seyn, oder sich in der Leitung befinden. Also ist
 ausschließlich die Veränderung in der Intensitätscurve
 unkens, wenn die Inductionsrolle zwischen e und g
 zwischen e und k eingesetzt ist, welche die Vermin-
 g im Ausschlage des Disjunctionsstromes verursacht.
 nun ist zu bemerken, dafs die Intensität des Funkens
 t, wenn die Inductionsrolle zwischen e und k einge-
 ist, wogegen dieselbe abnimmt, wenn die Rolle ihren
 zwischen e und g hat. Zwei durchaus entgegengesetzte
 nderungen in der Intensität würden also beide dieselbe
 ung verursachen, nämlich eine Verminderung im Aus-
 e des Disjunctionsstromes. Dieses ist nur dadurch
 ch, dafs der Ausschlag, den der Disjunctionsstrom ver-
 it, wenn keine Induction stattfindet, ein wirkliches
 um wäre, so dafs eine Veränderung in der Form des
 ns auf der einen oder andern Seite den Ausschlag
 vergrößern könnte. Dafs dieser Ausschlag jedoch kein
 um ist, folgt daraus, dafs die Einsetzung der Inductions-
 unter allen Verhältnissen den Ausschlag vermindert;
 bestand zwischen den Kugeln mag kürzer oder länger
 vor dem Galvanometer mag sich eine Brücke befinden
 nicht, die Ladungsflaschen mögen gröfsere oder gerin-
 Belegungen haben, so wie noch andere Umstände statt-
 , worauf die Form der Intensitätscurve des Funkens
 t. Hieraus folgt also, dafs die beiden Inductionsströme
 in gleicher Proportion den Funken durchlaufen können.
 er man würde statt dessen sagen können, es sind

nicht diejenigen Inductionsströme, die den Funken in gleicher Richtung mit der Entladung durchdringen, welche leichtesten und in größter Proportion vorwärts kommen, sondern dies ist der Fall mit den Strömen, die in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung und folglich in gleicher Richtung mit dem Disjunctionsstrom gehen. Letzteren addiren sich freilich zu dem Disjunctionsstrom und bewirken dadurch eine Verstärkung des Ausschlags, aber sie bringen anderseits eine so bedeutende Verletzung in der Zerreibung der Pole hervor, daß der Ausschlag im Ganzen dadurch abnimmt. Man kann mehrere Beweise für die Ungereintheit dieser Behauptung anführen. Leichtesten wird jedoch diese Sache durch folgende Veranschaulichung abgemacht.

Wir nehmen für den Augenblick an, daß derjenige Inductionsstrom, welcher in entgegengesetzter Richtung die Entladung oder in gleicher Richtung mit dem Disjunctionsstrom geht, am leichtesten den Funken durchdringt und auf die eben genannte Weise die beobachtete Verminderung im Ausschlage bewerkstelligt. Man kann, um bessere Einsicht in dieses Verhältniß zu gewinnen, die Sache auf folgende Art vorstellen. Der genannte Inductionsstrom verursacht eine Zerreibung der Polflächen, und giebt die Veranlassung zu einem Disjunctionsstrom, entgegengesetzter Richtung gegen den ersteren Disjunctionsstrom geht, und deshalb den Ausschlag der Magnetnadel vermindert. Nun wissen wir aus den Versuchen 22, daß man, wenn das Ventil eine solche Lage hat, daß der Entladungsstrom, welcher die Zerreibung verursacht, von der Scheibe zur Spitze geht, den größten Disjunctionsstrom erhält. Hieraus folgt, daß man die größte Verminderung des Ausschlags erhalten muß, wenn der in Frage stehende Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze, oder, was selbe ist, wenn der elektrische Entladungsstrom von der Spitze zur Scheibe geht. Nachstehende Versuche zeigen, daß die Sache sich ganz entgegengesetzt verhält, weshalb die gedachte Annahme, daß derjenige Indu-

strom, der in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung geht, den Funken am leichtesten durchdringt, nicht richtig seyn kann. Bei diesen Versuchen war die vorhin erwähnte Messingscheibe auf der einen Stange des Glascylinders befestigt, und der mit einer Glasröhre umgebene Platindraht wurde auf die andere Stange festgeschroben. Der Luftdruck im Glascylinder war 1 Atmosphäre.

Versuch 27. Zuerst wurde das Ventil so gewandt, daß der positive Entladungsstrom der Maschine von dem Drahte zur Scheibe ging. Hierbei erhielt man:

	Ohne Inductionsrolle	Rolle zwischen <i>e</i> und <i>k</i>	Ohne Rolle
Ausschläge im Mittel: }	37,1	6,2	37,6.

Darauf wurde das Ventil umgewandt, so daß der Entladungsstrom von der Scheibe zum Drahte ging:

Ausschläge im Mittel: }	47,4	8,5	46,2.
----------------------------	------	-----	-------

Im ersteren Falle verursacht die Induction also eine Verminderung im Ausschlage von $31,2 = \left(\frac{37,1 + 37,6}{2} - 6,2 \right)$ und im letzteren von 38,3 Scalentheilen. Folglich wurde die Verringerung des Ausschlages im ersteren Falle nicht größer, sondern geringer als im letzteren.

Versuch 28. Dieser Versuch war dem vorhergehenden ganz gleich, nur mit dem Unterschiede, daß die Inductionsrolle in der Brücke zwischen *e* und *g* eingesetzt war. Der Entladungsstrom der Maschine ging zuerst von dem Draht zur Scheibe.

	Ohne Rolle	Rolle zwischen <i>e</i> und <i>g</i>	Ohne Rolle
Ausschläge im Mittel: }	38,4	5,9	38,7.

Das Ventil umgewandt, so daß der Entladungsstrom von der Scheibe zum Drahte ging.

Ausschläge im Mittel: }	45,0	5,1	48,6.
----------------------------	------	-----	-------

Dieser letzte Versuch bestätigt also den vorhergehenden. Es kann deshalb nicht der gegen die Entladung in entgegengesetzter Richtung gehende Inductionsstrom seyn, der den Funken am leichtesten durchläuft, sondern es muß der andere seyn.

Nachdem man nun zur Gewissheit darüber gekommen, daß der Inductionsstrom, welcher gleiche Richtung mit der Entladung hat, den Funken am leichtesten durchgeht, so kann man aus vorhergehenden Versuchen einen anderen Schlusssatz ziehen. Sie zeigen nämlich, daß die Verminderung im Ausschlag der Magnetnadel, die der Inductionsstrom verursacht, größer ist, wenn derselbe Strom den Funken von der Scheibe zur Spitze durchläuft, als wenn er entgegengesetzt geht. Ein Inductionsstrom, der einen Funken durchdringt, geht also am leichtesten hindurch, wenn er von der Scheibe zur Spitze gehen kann. Dieses Resultat, welches für den Fall gilt, daß der Funke in einem mit Luft gefüllten Raum überspringt, ist im Grunde dasselbe, welches Hr. Prof. Riefs für den Funken in verdünnter Luft schon gefunden hat.

6. Wir gehen nun zu dem Fall über, daß der elektrische Entladungsschlag eine Spirale durchläuft, und dabei in einer naheliegenden Spirale (Inductionsspirale) Induction hervorbringt. Wenn die letztere Spirale mit einem Galvanometer verbunden ist, und dessen Enden metallisch mit einander verbunden sind, so erhält man keinen Ausschlag, weil die beiden Inductionsströme gleich groß sind, und in entgegengesetzter Richtung gehen. Wenn dagegen die Spirale so weit geöffnet ist, daß Funkenbildung stattfindet, so macht die Magnetnadel einen Ausschlag, welcher anzeigt, daß der bestimmende Strom in derselben Richtung wie der Entladungsstrom geht. Wenn der Funke in einem mit Luft gefüllten Raum gebildet wird, so gilt dieses unter gewöhnlichen Verhältnissen, welche eine Form die Pole auch haben. Eigentlich hat man nun nicht weniger als vier Ströme, nämlich zwei Inductionsströme und zwei Disjunctionsströme. Ist das Galvanometer in die Leitung eingesetzt, und nicht

mit einer passenden Brücke versehen, so wird das Stromsystem noch zusammengesetzter. Die beiden Inductionsströme haben gleiche elektromotorische Kraft, und wenn der Funke gleichen Widerstand auf die beiden Ströme ausübte, würde ihre Wirkung auf das Galvanometer Null werden. Was dagegen die Disjunctionsströme betrifft, so können ihre elektromotorischen Kräfte keineswegs gleich seyn. Der *erste* Inductionsstrom, oder der, welcher in entgegengesetzter Richtung gegen die Entladung geht, muß eine dichte Luftschicht durchbrechen, und da dieses nicht ohne eine bedeutendere Tension der Elektrizität geschehen kann, entsteht dadurch eine kräftige Abreibung der Polflächen. Der *zweite* Inductionsstrom, oder der, welcher in gleicher Richtung mit der Entladung geht, folgt augenblicklich auf den ersten, trifft deshalb im Funken eine schon verdünnte Luft, und die Abreibung wird geringer. Der *erste* Inductionsstrom muß deshalb den stärksten Disjunctionsstrom hervorbringen. Dieser letztere Strom, welcher in gleicher Richtung mit dem *zweiten* Inductionsstrom geht, verursacht den Ausschlag der Magnetnadel. Man braucht die Fähigkeit des *ersten* Inductionsstromes, den stärksten Disjunctionsstrom hervorzubringen, nicht irgend einer besonderen Eigenschaft desselben zuzuschreiben, da sie hinreichend dadurch erklärt wird, daß mit diesem Strome die Funkenbildung anfängt. Wenn die Pole in einem abgeschlossenen Raume befindlich sind, woraus die Luft ausgepumpt werden kann, so nimmt die elektromotorische Kraft der Disjunction in demselben Maasse ab, wie die Luft verdünnt wird. Zuletzt beginnt die elektromotorische Kraft der Induction, welche nicht von der Dichtigkeit der vom Funken durchdrungenen Luftschicht abhängig ist, größer als die erstern zu werden, und dann sind es hauptsächlich die Inductionsströme, worauf der Ausschlag der Magnetnadel beruht.

Hr. Prof. Riefs ¹⁾ hat mit dem von ihm construirten elektrischen Ventile gezeigt, daß, wenn dieses in eine In-

1) Abhandlungen über die Lehre von der Reibungs-Elektrizität, Berlin 1867, S. 316. Pogg. Ann. Bd. 120, S. 513.

ductionsbahn eingeschaltet ist, folgende Verhältnisse stattfinden, sobald die Dichtigkeit der Luft und die Lage des Ventils verändert werden: Wenn der Funke unter dem Druck einer Atmosphäre gebildet wird, so erhält man an einem in die Inductionsleitung gebrachten Galvanometer einen Ausschlag in derselben Richtung wie die, welche mit dem *zweiten* Inductionsstrome erhalten werden würde. Es ist hierbei, was die *Richtung* des Ausschlages betrifft, gleichgültig, ob der *zweite* Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze oder umgekehrt geht. Wenn der genannte Strom von der Scheibe zur Spitze geht, und die Luft aus dem Ventil allmählig ausgepumpt wird, so zeigen sich die Ausschläge der Magnetnadel immer nach derselben Seite, aber ihre Gröfse nimmt zuerst allmählig ab, um hernach bei fortgesetzter Veränderung wieder zuzunehmen. Wenn dagegen das Ventil so gewandt ist, dafs der *zweite* Inductionsstrom von der Spitze zur Scheibe geht, so nimmt der Ausschlag bei der Verdünnung geschwinder ab, und geht darnach zu einem Ausschlage nach der entgegengesetzten Seite über, welcher wächst, wenn die Verdünnung vergrößert wird.

Diese Umstände haben vor der Entdeckung der Disjunctionsströme wohl nicht genügend erklärt werden können. Nun aber ergibt sich diese Erklärung von selbst. Der erhaltene Ausschlag, wenn das Ventil mit Luft gefüllt ist, rührt nicht, wie man bisher angenommen, von dem *zweiten* Inductionsstrom her, sondern von dem Disjunctionsstrom, der durch den *ersten* Inductionsstrom verursacht wird. Wird die Luft verdünnt, so wird der Disjunctionsstrom schwächer, und die Inductionsströme beginnen sich mehr und mehr geltend zu machen; zuletzt bestimmen diese die Richtung des Ausschlages. Nun wissen wir durch die Resultate der Versuche 27 bis 28, dafs der Inductionsstrom den Funken am leichtesten zu durchdringen vermag, wenn er von der Scheibe zur Spitze geht. Wenn daher das Ventil so gewandt ist, dafs der *zweite* Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze geht, so mufs die Richtung des Ausschlages sich unverändert beibehalten, wenn die Luft allmählich ausge-

pumpt wird. Aber der Ausschlag durch denselben Strom verursacht ist es der Disjunctionsstrom. Die Luft der zweiten Inductionsschleife des Ausschlages hauptsächlich bei dem Ventil so gewandt ist, daß die Scheibe zur Spitze geht, Oberhand und bestimmt die Richtung, in der die Luft verdünnt ist. In der ersten Inductionsschleife schlägt die Richtung ändern, verdünnt wird. In dem luftvollen Strom die Oberhand; in dem luftleeren Strom der ersten Inductionsschleife.

Durch die vorstehende Beschreibung ein einfaches Mittel erhalten, zu entscheiden, ob ein gegebener Ausschlag einen Disjunctions- oder Inductionstrom verursacht. In Die Versuche 22 bis 24 zeigen die Funke zwischen Scheibe und Spitze, in dem Inductionstrom am stärksten wird, wenn der Strom von Spitze zu Scheibe geht, oder was dasselbe ist, wenn der Strom von Scheibe zu Spitze geht. Es ist ben dagegen dargelegt, daß, wenn der Ausschlag verursacht wird, dieser Inductionstrom von Scheibe zu Spitze geht.

Wenn der Strom, der den Ausschlag verursacht, zuerst von Scheibe zu Spitze geht, und man darnach beim Umwenden des Ventils einen größern Ausschlag erhält, so hat man es mit einem Disjunctionsstrom zu thun; wenn aber der Ausschlag beim Umwenden des Ventils geringer wird, so ist ein Inductionstrom die Ursache desselben. Dieses gilt ohne Ausnahme, wenn der Ausschlag entweder nur durch einen Disjunctionsstrom oder durch einen Inductionstrom verursacht wird. Wenn diese beiden Ströme zu gleicher Zeit und in gleichem Maasse wirken, so kann jedoch diese Regel, wie leicht einzusehen ist, unter gewissen Verhältnissen missleitend werden.

Hr. Riefs hat schon gefunden, daß man, wenn das Ven-

til luftvoll war, den größten Ausschlag erhält, wenn der *zweite* Inductionsstrom, welcher nach seiner Vermuthung die Richtung des Ausschlages bestimmt, von Spitze zu Scheibe ging. Wie wir gesehen haben, ist dieses jedoch ein Beweis dafür, daß es ein Disjunctionsstrom war, der den Ausschlag verursachte.

Nachfolgende Versuchsreihen bestätigen diese Beobachtung und beweisen von neuem, daß der Ausschlag in vorliegendem Falle durch einen Disjunctionsstrom verursacht wurde. Der Ausdruck »die Scheibe positiv« bedeutet, daß der *zweite* Inductionsstrom von der Scheibe zur Spitze ging, und der Ausdruck »die Scheibe negativ«, bezeichnet das Gegentheil.

Versuch 29.

Ausschläge im Mittel: }	Scheibe positiv	Scheibe negativ	Scheibe positiv
	19,6	30,8	22,8.

Versuch 30.

12,3	19,2	12,2.
------	------	-------

Hierdurch ist die Eigenthümlichkeit erklärt, daß bei der Stellung des Ventils, welche den geringsten Ausschlag in einem mit Luft gefüllten Raum giebt, der Ausschlag sich unverändert nach derselben Seite hin erhält, wenn die Luft im Ventil verdünnt wird.

Bei einer oberflächlichen Betrachtung kann es widersinnig erscheinen, daß der Disjunctionsstrom eine vielfach stärkere Einwirkung auf die Magnetnadel haben kann als der Entladungsstrom, wodurch er verursacht wird. Man sollte glauben können, daß die directe Einwirkung des Entladungsstromes auf die Magnetnadel eben so groß seyn müsse, als wenn dieser Strom erst einen Disjunctionsstrom hervorgerufen, welcher späterhin magnetische Wirkung ausübt. Es ist jedoch leicht einzusehen, daß diese Widersinnigkeit nur scheinbar ist. Daß die Elektrizität in einer Bewegung besteht, ist keinem Zweifel unterworfen; aber dies setzt voraus, daß etwas da seyn muß, welches sich bewegt, es mögen nun die kleinsten Theile des Körpers, der Aether, oder

andere Materie seyn. Ne
 e bei der elektrischen Entla
 M , und deren Geschwindigk
 Kraft beim Entladungsschla
 die Masse bezeichnet, welch
 ewegung ist, und v deren G
 ebendige Kraft des Disjuncti
 tität kann nicht gröfser als
 ringer, weil niemals die gan
 gsschlages auf den Disjuncti
 er Ausschlag der Magnetnada
 einwirkenden Stromes prop
 den der Disjunctionsstrom
 werden als der, den der Entl

konnte; aber die Einwirkung auf die Magnet
 ht der lebendigen Kraft, sondern der Strom
 tional, das heifst, proportional mv , und diese
 in sehr gut vielfach gröfser als MV seyn, ob
 mmer geringer oder höchstens gleich grofs mit
 enn zum Beispiel $M = 1$ und $V = 100$, so ist
 0; ist $m = 10000$ und $v = 1$, so $MV^2 = mv^2$,
 $00 MV$. In dem elektrischen Schlage ist die
 de Masse unbedeutend, aber ihre Geschwindig
 ; im Disjunctionsstrom hingegen ist dieses Ver
 kehrt. Durch die mechanische Arbeit, welche
 gsstrom im Funken verrichtet, geht eine dies
 men in die andere über.

h will ich noch bemerken, dafs es nach meiner
 chenswerth wäre, wenn die elektrischen Unter
 ie vor der Entdeckung des elektrischen Disjunc
 angestellt wurden, und wobei elektrische Fun
 geschlossene Leitung um dieselben vorkommen,
 n unterworfen würden. Wie zuverlässig auch
 ungen seyn mögen, so können doch die Deu
 lben schwerlich richtig oder vollständig sey
 von Elektricitäts-Entwicklung vorher nicht l
 in ist.

II. Ueber die Zusammensetzung des Turmalins; von C. Rammelsberg.

(Zweite Abhandlung.)

Es sind nun fast zwanzig Jahre verflossen, seit ich meine Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Turmaline bekannt machte ¹⁾. Ich hegte damals den Wunsch, ein Problem der Mineralchemie zu lösen, welches bis dahin kaum in Angriff genommmn war, und sah sehr bald, daß nur eine umfassende Arbeit zu dem gewünschten Ziel führen könnte. Die Analysen von dreißig verschiedenen Turmalinen ließen hoffen, daß die Fehler bei der Untersuchung im Gesamteresultat sich ausgleichen würden, und eine Berechnung der empirisch gefundenen Zahlen die Natur dieses krystallographisch, chemisch und geognostisch gleich wichtigen und interessanten Minerals enthüllen werde.

Diese Hoffnung erfüllte sich indess nicht. Rechnete man die Borsäure zur Kieselsäure, wie es zu jener Zeit als das angemessenste erschien, und verglich den Sauerstoff der Monoxyde, der Sesquioxyde und der beiden Säuren, so ergaben sich nicht weniger als *fünf* verschiedene Verhältnisse, nämlich:

1 : 3 : 5 = Magnesia-Turmalin.

1 : 4 : 6 = Magnesia-Eisen-T.

1 : 6 : 8 = Eisen-T.

1 : 9 : 12 = Eisen-Mangan-T.

1 : 12 : 15 = Mangan-T.

Diese fünf Abtheilungen erschienen nicht allein durch ihren chemischen Bestand, sondern auch durch ihre physikalischen Eigenschaften begründet, denn sie entsprachen den braunen, den dunklen, den schwarzen, den blauen und grünen und den rothen Turmalinen.

Die auf jene Verhältnisse basirten Formeln, wonach die drei ersten Abtheilungen als Singulo- und Bisilikate, die

1) Diese Ann. Bd. 80, S. 449 und Bd. 81, S. 1.

beiden letzten als Singulo- und Trisilikate erheute keinen Werth mehr.

Niemand hat mehr als ich selbst die Mühe gefühlt; sie sind in derselben schon an mehreren Stellen betreffen insbesondere das Verhalten der T. die Oxydationsstufen des Eisens und die wasserstoffsäure. Nur durch eine nähere Prüfung dieser Punkte durfte man erwarten, zu einem Resultat zu gelangen, und die Fortschritte jener Zeit konnten bei einer Revision der nicht ohne Nutzen seyn.

1. Alle Turmaline verlieren in starker 3½ Proc. am Gewicht und nehmen dabei ein anderes Ansehen an. Ich hatte gezeigt, daß sie Fluor enthalten, daß beim Glühen Fluorkiesel entweicht. Deßwegen voraus, dieser Glühverlust entspreche (wie bei anderen Mineralen) dem Fluorgehalt des Minerals. Seitdem wir aber die den T. so nahe stehenden Glimmer in Wasser liefern, mußte dies auch beim T. gelten. Und da eine directe Wasserbestimmung nicht möglich ist, mußte das Fluor direct bestimmt werden. Ich bemerkte vorweg, daß auf Grund dieser Bestimmung die directe Prüfung die Anwesenheit chemisch gebundenen Fluors in allen T. eine feststehende Thatsache ist.

2. Die Oxydationsstufen des Eisens in den T., welche die Mehrzahl, d. h. die gewöhnlichen, enthalten. Ich schmolz das Pulver mit Borax, löste das in wasserstoffsäure auf, und wandte bei einer Bestimmung das von H. Rose empfohlene Goldchlorid an. Schon damals sah ich, daß die Bestimmung mangelhaft ist, später überzeugte ich mich davon (Unzuverlässigkeit²⁾), und da inzwischen die Bestimmung von FeO sich Eingang verschafte.

1) Die Turmaline enthalten kein Fluor und keine chemisch gebundene Kieselsäure, behauptete Hermann (J. f. pr. Chem. Bd. 85).

2) Diese Ann. Bd. 104, S. 505.

die Aufgabe, die T. von neuem hinsichtlich der Mengen FeO und FeO^* zu prüfen, die sie bei der Analyse geben.

Wenn nun gleich in dem verflossenen langen Zeitraum Niemand versucht hat, die Analyse der T. wieder aufzunehmen, so ist doch *dieser* Punkt durch A. Mitscherlich näher geprüft worden¹⁾. Er erhitze das Pulver mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohr und bestimmte die Eisenoxyde volumetrisch. Er fand, daß *nur Eisenoxydul* vorhanden ist, wenigstens in den 6 Abänderungen die er untersucht hat. Auch hier sey im Voraus bemerkt, daß diese Thatsache allgemeine Gültigkeit hat.

3. *Die Bestimmung der Borsäure.* Beim Mangel einer directen Bestimmungsmethode hatte ich sie damals aus dem Verlust berechnet. Nach dem vorstehend Bemerkten ist klar, daß das Resultat der Wahrheit nicht entsprechen konnte. Es war daher wünschenswerth, sie in der Form von KBFl^4 direct zu bestimmen.

Mithin war das von mir mit großem Aufwand an Mühe und Zeit gewonnene Material nicht genügend, die Frage über die Constitution der T. zu lösen, und die darauf gegründeten Rechnungsversuche von Naumann, A. Mitscherlich und Kennigott können darum jetzt nicht weiter in Betracht kommen.

Eine faktische Revision meiner früheren Arbeit datirt schon seit Jahren. Einzelne neue Abänderungen wurden außerdem untersucht. Aber erst in der letzten Zeit habe ich den Gegenstand im Zusammenhang verfolgt, die drei zuvor bezeichneten Punkte festzustellen versucht, und auch ältere Analysen, die dessen bedürftig scheinen, mehrfach wiederholt.

Verhalten der Turmaline in der Glühhitze.

Die verschiedensten Turmaline erfahren, wenn man sie stark erhitzt, keinen oder nur einen höchst geringen Verlust. Steigert man die T. jedoch zum lebhaften Glühen, so zeigt

1) Beiträge zur analytischen Chemie S. 45.

sich nach dem Abkühlen und Wägen, daß zuweilen noch etwas mehr verloren ha stark genug, so ist die Substanz im Anse und oft, wenn sie zum Schmelzen geko ordentlich aufgeschwollen und porös, Schon bei früheren Versuchen hatte ich g rend des Glühens Fluorkiesel und Wasser producte beider entweichen, ich hielt j für unwesentlich, und nahm den Glühverl für Si Fl.

Eine große Zahl in neuester Zeit dur Fluorbestimmungen in den verschiedenst daß die Menge des Fluors immer viel liefs sich daraus schließen, daß das Pr vorwiegend Wasser seyn müsse. Ein di diese Voraussetzung bestätigt.

Von dem T. von Ramfossen bei Snc als 30 Grm. in einem Platinrohr in einem schwach geglüht. Hierauf wurde eine g ciumvorlage angefügt und die T. der C gesteigert. In der Vorlage sammelten sic ser, welches stark sauer reagirte. Leider nicht hinreichend verstärken, denn diese her noch 1,4 Proc., zusammen also 2,7 älteren Versuchen 2,39). Da er nun, einer zufolge, nur 0,55 Proc. Fluor enthält, so ihm 1,98 (1,64) Proc. chemisch gebunder ten sind.

Die Turmaline enthalten sämtlich ei Wasser; sie verhalten sich also genau so Auch bei ihnen muß das Wasser als ei standtheil angesehen werden, und daß di schab, ist allein schon ein Grund, wesha der T. noch unermittelt geblieben ist.

Der Fluorgehalt des Turmalin

Die Methode der Fluorbestimmung, nauer als früher, darf dennoch keinen A

Schärfe machen. Wie sich weiterhin ergeben wird, ist das Fluor im Allgemeinen = 0,3 bis 0,8 Proc., selten mehr, noch seltener weniger.

Ein Prüfung *aller* T. auf diesen Bestandtheil schien nicht unbedingt nöthig, doch liegen etwa 20 Bestimmungen vor, mit deren Hülfe der Fluorgehalt bei sonst gleich zusammengesetzten Abänderungen berechnet wurde.

Gleich wie bei den Glimmern, wurde der Glühverlust minus dem aus dem Fluor berechneten Fluorkiesel als Wasser in die Zusammensetzung aufgenommen.

Das Bor der Turmaline.

Der Vorschlag Berzelius's, dieses Element in Form von Borfluorkalium zu bestimmen, ist von A. Stromeyer und von H. Rose zu einer sehr brauchbaren Methode ausgebildet worden, welche bei ihrer Prüfung an einfachen Verbindungen (Borax, Datolith etc.) sich als ziemlich genau bewiesen hat. Eine directe Bestimmung des Bors hat für die Turmalinanalyse den unschätzbaren Werth, alle Bestandtheile direct erhalten zu können. Ich habe sie daher wenigstens bei einer gewissen Anzahl von T. durchgeführt, und will hier die dadurch gefundenen Mengen B^2O^3 zusammenstellen.

	Aeltere	Neuere
	Bestimmung	
Windischkappel		11,15 Proc.
Orford	9,86 Proc.	
Saar		11,64
Goshen		10,65
Chesterfield, grün		9,73
Elba, roth	7,06	9,52
Paris, roth	9,00	9,97.

Es spricht für die Richtigkeit dieser Zahlen, daß sie den durch Differenz berechneten sehr nahe kommen, so daß dieser Weg jetzt allerdings in Ermangelung der directen Bestimmung als zuverlässig gelten kann.

Die Oxydationsstufen de

Nachdem A. Mitscherlich, wie sen hatte, dafs in den sechs von ihm kein Eisenoxyd enthalten ist, hat schränkt, die Oxydulbestimmung bei Abänderungen vorzunehmen.

Statt des Aufschliessens mit Schwefelsäure, wobei immer ein Theil seiner Menge nach schwer zu bestimmen ist, das Schmelzen mit Borax anwendung des Glases in Chlorwasserstoff prüft. Vergleicht man das Resultat der erhaltenen Menge des Eisens mit der Boraxprobe immer einen Ueberschufs, wohl eine Folge der Gegenwart des Eisens. Bei der Berechnung sind diese Resultate in Betracht gezogen, sie beweisen blofs, dass den Turmalinen keine merkliche Menge

Berechnet man nun die Analyse jetzt, nach Erkenntnifs der früher vorliegen, so ist das Resultat ein eben befriedigendes.

Turmalin heifst, gleich wie Feldspat, eine Gruppe isomorpher Mineralien. Die Glieder dieser Gruppe sind aber, wie die Grundverbindungen selbst, sondern derselben; die Turmaline enthalten

- a) einwerthige Elemente, $\dot{R} = H,$
- b) zweiwerthige, $\ddot{R} = Mg, Ca, M,$
- c) das vierwerthige Si, und
- d) die drei- und sechswerthigen

Die stöchiometrische Berechnung mittelt zunächst das Atomverhältnifs dann dasjenige der einzelnen Elemente so zu der allgemeinen, und sodann

Das Atomverhältniß $\text{Al} : \text{Si}$ ist in der Turmalingruppe entweder $= 1 : 2$ oder $= 2 : 3$.

Das Atomverhältniß von $\text{B} : \text{Al}$ ist entweder $= 1 : 1$ oder $= 2 : 3$.

Die Turmalingruppe enthält also zwei Abtheilungen:

I. Abtheilung: $\text{B} : \text{Al} : \text{Si} = 1 : 1 : 2$

II. Abtheilung: $\text{B} : \text{Al} : \text{Si} = 4 : 6 : 9$.

Die Glieder beider Abtheilungen enthalten immer ein- und zweiwerthige Elemente, nur treten in der II. Abtheilung die letzteren sehr zurück, verschwinden öfters beinahe. Die Glieder der I. Abtheilung bestehen aus einer Vereinigung der beiden Moleküle



Die Glieder der II. Abtheilung bestehen in gleicher Art aus



Diese Formeln drücken eine und dieselbe Sättigungsstufe eines Silikats aus, nämlich:



Alle Turmaline sind Drittelsilikate, und ihre Unterschiede beruhen in dem verschiedenen Aequivalentverhältniß der übrigen Bestandtheile, insofern



ist.

Die Abtheilung I ist die umfangreichste. Zu ihr gehören die gelben, braunen und (scheinbar) schwarzen Turmaline.

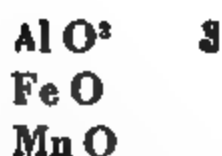
Die Abtheilung II umfaßt die farblosen oder schwach grünen und die rothen Turmaline (Elba, Paris, Schaitansk), welche nicht allein durch die Gegenwart des Li, sondern

durch ausgezeichnet
 n Eisen und auch
 Al enthalten. S
 bis 44 Proc. Thon
 ng I nur 32 bis 3
 orphe Mischungen
 stalle aus einer g
 en. Von dieser
 ber ein fertiger
 Verbindung sich
 materiell verschie
 und unterem Thei
 ht selten. Unter
 e in ihren einz
 schieden zusamme
 Maine und von
 , von grünem un
 ren dunklen (blau
 , beide in paralle
 chemische Versch
 abänderungen trit
 z. B.

Grün



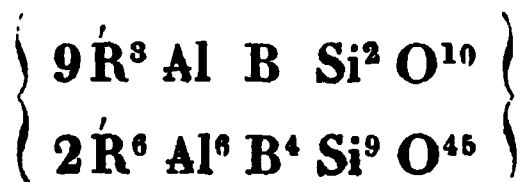
Grün



n die Farben sch
 h sich sondern l
 chweisbar. Ist je
 , dem Glühen de
 ist (Vgl. Elba N
 ie ein mittleres R

solches auch bei zwei *dunkelgrünen* durchsichtigen also scheinbar wenigstens homogenen Turmalinen, nämlich dem von Chesterfield und dem brasilianischen, erhalten. Die isolirten gleichartig gefärbten Krystalle des letzteren, die alle Kennzeichen der Frische an sich tragen, variiren zwar auch in den Farbennüancen, doch geben sie ein grünes Pulver ¹⁾ (und nur solche wurden analysirt).

Beide Turmaline zeigen aber das Atomverhältniß Al:Si weder = 1:2 noch = 2:3 = 1:1,5, sondern nahezu = 1:1,7. Ich betrachte sie daher als eine Mischung von I und II, und zwar in äquivalenten Mengen:



wonach Al:Si = 7:12 = 1:1,7143 seyn muß.

Wenn ich die Behauptung aufstelle, daß alle Turmaline *Drittelsilikate* seyen, d. h. die Moleküle



in sich schliessen, so ist dies das Resultat einer so großen Zahl von Analysen, wie sie selten zur Begründung einer Formel zur Verfügung stehen möchte.

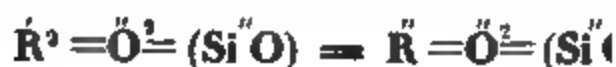
Es ist bei dieser Gelegenheit, wie schon bei den Glimmern, das chemisch gebundene Wasser als ein Vertreter der übrigen $R^2 O$ anzuerkennen, und wollte man von ihm absehen, so würde eine ganze Reihe verschiedener, höchst complicirter und darum unwahrscheinlicher Formeln aufzustellen seyn, gerade wie früher hier und beim Glimmer.

Es ist vorzugsweise die Rolle, welche das *Bor* in den Turmalinen spielt, hier in Erwägung zu ziehen.

Bereits bei Gelegenheit der früheren mangelhaften Versuche, die Constitution der T. zu ermitteln, war die Frage zu entscheiden: Ist die Borsäure dem elektronegativen Bestandtheil, der Kieselsäure, oder den elektropositiven Oxyden, insbesondere der Thonerde, hinzuzurechnen?

1) Ein Krystall lieferte ein dunkelbraunes Pulver.

So lange es sich nur um die e ist die Frage ohne Gewicht, denn ebensowohl wie $3\ddot{R}$ oder $6\dot{R}$. Vorstellung fest, daß ein normale gruppe ist, in welcher ein oder einerseits Metallatome, andererseits zwar beide mit einer gleichen Zahl heiten binden, ein normales Silikat



ist, ein Drittsilikat aber ein Com



so ist das Bor entweder in Form handen oder es hat die Funktion

Wäre ersteres der Fall, so n Vertreter seyn. Obgleich nun phy Eigenschaften das Bor dem Si und chen doch die Gas-V.-G. seines gegen die Annahme, es sey vier sechswerthig, so wären $4B = 3Si$. malin statt, so ginge die Einheit s ren, beide Abtheilungen erhielten complicirte und darum nicht wa (Einer früheren Ausdrucksweise ge silikate beider Abtheilungen die Sauerstoffverhältnisse 9:11 und 7:8 haben.) Jene Einheit ist aber vorhanden, wenn die T. reine Silikate sind, wenn also das Bor dem Alumi nium an die Seite gestellt wird ($B = Al$).

Die Klasse der Drittsilikate, in welche nun die Tur malingruppe zu setzen ist, enthielt bis jetzt nur zwei Grup pen, die des Andalusits und des Euklases¹⁾. Die erste, de ren Glieder theils isomorphe zweigliedrige, theils isomere

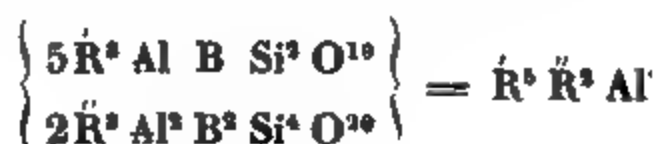
1) S. meine Abhandlung: »Ueber die chemische Constitution der Silikate« in der Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. XXI.

Abgesehen von dieser isomorphen Mi-
nerhalb der \ddot{R} tritt nun ferner eine solc
einwerthigen Elemente, und zwar zunäc
das Verhältniß der Alkalimetalle (Na, K
vor. Es ergiebt sich nämlich zuvörderst
dafs die Alkalimetalle und die zweiwerth
in veränderlichen Verhältnissen zu einan
denen die von 1 : 4, 1 : 5 und 1 : 6 besa
so dafs



in den speciellen Formeln erscheinen.

Eine zweite Reihe in dieser ersten Abt
die Mischung



dargestellt, in welcher



ist. Es sind durchgängig magnesiaarme
aber ich habe deren nur vier gefunden
Goshen und ein Elbaer (No. 22 bis 26)
zweite und dritte mit *blauer* Farbe dur
ein graublaues Pulver geben. Auch bei ih
selnde Verhältniß der \dot{R} (H, K, Na) wie
zu, wie dies bei den einzelnen Gliedern
geben wird.

Gehen wir nun zu der zweiten Abth
line über, d. h. zu denen, bei welchen

$B : \text{Al} = 2 : 3$ und $\text{Al} : \text{Si} =$
also



sind. Sie umfaßt die *farblosen* oder *schu*
röthlich) gefärbten und die *intensiv roth*
wegen ihrer Farbe und Durchsichtigkeit

sind, so weit die Erfahrung der beiden Silikate



in bestimmbarⁿ Mengen zu Mn und Mg bestehen, denen sgrüner T. von Elba) ein we-
losen, röthlichen und rothen
unter allen das Maximum an
ie schon bemerkt, an Alumi-

nium.

Aber die $\overset{''}{R}$ treten in dieser Abtheilung sehr zurück, und vielleicht existirt in den vollkommen farblosen Kry-
stallen die Verbindung $\overset{''}{R}^6 \text{ Al}^6 \text{ B}^4 \text{ Si}^9$ im reinen Zustande (ein reiner Alkali-Turmalin), denn der zum Theil schwach röthlich gefärbte von Elba enthält nur 0,8 Proc. Mn und Mg, oder 1 At. derselben gegen 10 At. (K, Na, Li).

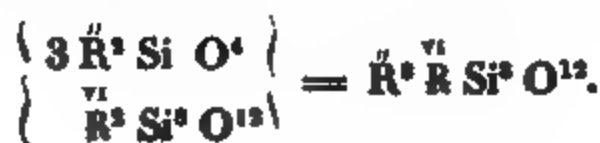
Ueberhaupt aber ist hier das Atomverhältniß

$\overset{''}{R} : (\text{H}, \overset{'}{R})$	$\overset{'}{R} : \text{H}$	
$= 1 : 4$	$= 1 : 1$	Elba, grünlich
$1 : 4$	$1 : 3$	Schaitansk
$1 : 10$	$2 : 3$	Paris, Rozena
$1 : 22$	$1 : 1$	Elba, röthlich.

Diese T. sind demnach Mischungen der beiden obigen Silikate in dem Verhältniß von 2 : 1, 5 : 1 und 11 : 1.

Es ist nicht ohne Interesse, die Constitution der für die Gesteine wichtigsten Silikatgruppen zu vergleichen. Feldspath, Glimmer, Angit, Granat sind solche Gruppen, deren Glieder isomorph und chemisch analog sind; diese Glieder sind theils Grundverbindungen, theils isomorphe Mischungen von solchen.

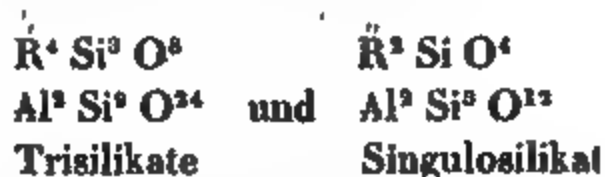
Granat bezeichnet die Halbsilikate



Allen Erfahrungen zufolge ist diese Const. eine Aenderung in dem Verhältniß der \ddot{R} und Granate maafsgebend.

Die *Augitgruppe* ist krystallographisch und weitem mannichfaltiger. Nicht allein ordnen sie der krystallographisch in zwei Parallelreihen, die nomisch eng verbunden, in der Formenentw. Structur scharf getrennt sind — Augit- und typus, sondern es fällt auferdem jede dieser 1 in das zweigliedrige, theils in das zwei- und theils in das eingliedrige Krystallsystem, es tr Beibehaltung der Form und Struktur im Ganz ringe geometrische und eine weit schärfer au physikalische (optische) Verschiedenheit ein. der grofsen Gruppe sind *normale* oder *Bisilikate* den vorkommenden Mol. $\ddot{R}^2 Si O^3$, $\ddot{R} Si O^3$ u treten nur einzelne $\ddot{R} Si O^3$ für sich auf, fast und Hornblenden sind isomorphe Mischungen, den ersten fügen sich oft Mol. von $\overset{vi}{\ddot{R}} O^2$ an, o Form eine Aenderung erleidet.

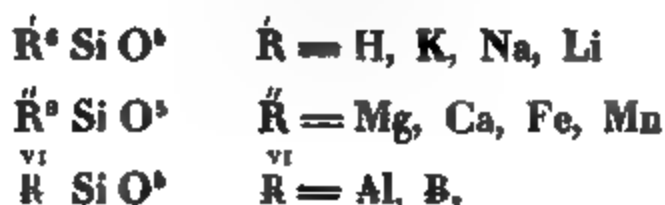
In der *Feldspathgruppe* ist die Formenentw. die Structur bei allen Gliedern die gleiche, geometrischen Verhältnisse uns nöthigen, sie de eingliedrigen und dem eingliedrigen System. Aber die Alkalifeldspathe sind anderthalbfach s die Erd- (Kalk- und Baryt-) feldspathe sind Hal silikate, und Glieder der einen und der ande sich zu isomorphen Mischungen zusammen. In d treffen wir mithin die Moleküle



Höchst eigenthümlich gestalten sich die g physikalischen und chemischen Verhältnisse

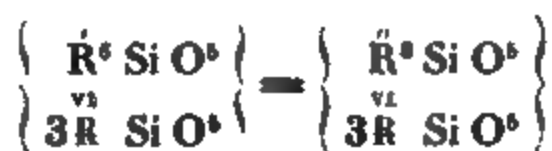
dafs aus rein geometrischen
gliedrige wie das zweigliedrige
g dienen kann. Die Formen-
Charakter lassen bald das
misch ist die grofse Mehrzahl
et. Ausserdem scheinen ge-
und Halbsilikaten zu bestehen,
h näher zu untersuchen ist.
mat, aber weit einfacher als
sich jetzt der mineralogische
wissen wenig über die Varia-
morphie so ausgezeichnet ist,
Endkantenwinkel des Haupt-
3° 0' bis 12' angenommen, von
und vielleicht werden neue
ng dieser Winkelgröfse und
ten.

legten Untersuchungen, es als
Turmaline basischer sind als
alle übrigen grofsen Silikatgruppen, dafs sie aus *Drittelsili-*
katen bestehen, so läfst sich jeder einzelne T. auflösen in

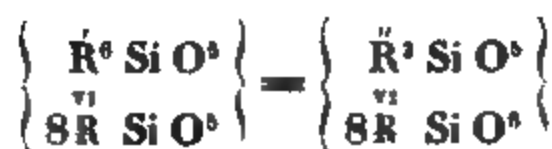


Die beiden Abtheilungen, in welche die ganze Gruppe
zerfällt, sind dann

I.



II.



und alle übrigen Verschiede
dem Verhältniß der R und F

Bei alledem muß der Ba
sehr complicirt erscheinen, u
ein Fluorgehalt fehlt, der d
 $R Si Fl^{10}$ zu denken, jedoch i
ist ¹⁾.

Mannigfaltigkeit im Einzel
Ganzen charakterisiren die cl
in hohem Grade.

Es folgt nun das Detail
Die eingeschlossenen Nun
bern Arbeit.

No. 1

Brauner Turmalin von

Wie schon früher bemer
(weißem Strahlstein) durchw
reinen Krystallen des braunen
1 Proc. Kalk enthalten ist,
1,7 Proc. gefunden sind) die
Rechnung ebensowenig in Ab
mechanisch zu entfernen.

Betrachtet man aber die R
so kann wohl kein Zweifel
Windischkappel gleiche Zusa

Nehmen wir, gleichwie im
so sind $3,19 - 0,64 = 2,55$
hätte:

1) Die höchsten Beträge (1,2 Proc.)
50 At. O.

0,5

0,5

0,4

1,1

8,4

0,1

16,1

2,

18,

: 5

:

,3:

:

siar

1 : 1

(2)

Wi

in a

ene

nd

Aug

S

(

3'

3'

letzten Analyse
die größte Sorg
bei der Berechnu

$$0,64 \text{ Fl} =$$

$$2,93 -$$

Mittel

$$2,05 = 1$$

$$0,47 = 1$$

$$2,37 = 1$$

$$1,25 = 1$$

$$0,66 = 1$$

$$11,79 = 1$$

$$32,90 = 1$$

$$11,15 = 1$$

$$38,09 = 1$$

$$\hline 100,73.$$

Atom

$$\text{Al} : \text{Si} = 1$$

$$\text{B} : \text{Al} = 1$$

$$\text{R} : \text{Al} = 1$$

$$\text{R} : \text{R} = 1$$

$$\text{R} : \text{H} = 1$$

$$\text{BSi}^2\text{O}^{10} = 2\text{R}^2\text{Si}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{H}^2 \\ (\text{Na}, \text{K}) \end{array} \right\} \text{R}$$

Ber

$$\text{Na} = 1 : 7; \text{Fe}$$

$$3 \text{H} = 3$$

$$0,125 \text{K} = 4,8$$

$$0,875 \text{Na} = 20,1$$

$$0,266 \text{Ca} = 10,6$$

$$0,133 \text{Fe} = 7,5$$

$$3,6 \text{Mg} = 86,4$$

$$4 \text{Al} = 218,4$$

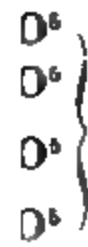
$$4 \text{B} = 44$$

$$8 \text{Si} = 224$$

$$40 \text{O} = 640$$

$$\hline 1258,9.$$

reibweise der Formel kann
 1, und Mancher zieht viel-



3).

benstock.

sultate unter Annahme von
 als FeO.

Si Fl⁴

32H³O.

	At.	
0,31	31	
0,25	0,6	} 8,0
1,70	7,4	
0,63	1,6	} 36,6
6,97	29	
3,39	9	
16,42		30
2,88		26
17,61		58

angen.

1 : 2

1 : 1

1 : 1

1 : 3

fachen Verhältnisse wird

O¹⁰ =

3⁴ Si² O⁴⁰

Berechnung:

K : Na = 1 : 11; Ca : Fe : Mg			
3	H	= 3	= H
0,08	K	3,12	K
0,92	Na	21,16	N
0,16	Ca	6,4	C
3,2	Mg	76,8	M
0,64	Fe	35,84	F
4	Al	218,4	A
4	B	44	B
8	Si	224	S
40	O	640	
			<u>1272,72.</u>

No. 4. (4.)

Schwarzer Turmalin vom Z
 der Abänderung wurde das I
 FeO im Boraxglas, so wi
 Ausnahme der Alkalien un
 itelt.

	Mittel von früher
Glühverlust	3,54
Fluor	
Kali	0,37
Natron	2,13
Kalk	0,98
Magnesia	10,46
Eisenoxyd	3,20
Manganoxydul	
Thonerde	33,64
Kieselsäure	37,94

0,5 Si Fl¹; also 3,54 — 0,5 =
 Proben gaben 3,34 und 3,54
 also die 3,2 Fe O² als 2,88 Fe
 Fe O zu berechnen.

	A
4	34
1	0
3	6
1	0
3	0
3	3
3	26
7	
9	
7	

angen.

1 : 2

1 : 1

1 : 1

1 : 4

1 : 3

Si² O⁴⁰

: Mg =

): Fe =

: Mn =

H² O

K² O

Na² O

Ca O

Mn O

Fe O

Mg O 1

Al O³ 3

B² O³ 1

Si O² :

10

(4.)

Orl

suc

Si

0,5

1,1

0,5

6,5

2,2

7,6

3,1

7,9

,15

,4

=

O'

B⁶ :

1

=

No. 7. (5.)

Turmalin von Monroe.

Angenommen wie in No. 6 0,36
 Und da der Glühverlust = 3,82, so k
 Anrechnung. Das Eisen ist als Fe O 1

H ² O	2,82	=	H	0,31
K ² O	0,44		K	0,365
Na ² O	1,82		Na	1,35
Ca O	1,81		Ca	1,29
Mg O	9,90		Mg	5,94
Fe O	4,07		Fe	3,16
Al O ³	31,18		Al	16,588
(B ² O ³)	8,95		B	2,81
Si O ²	39,01		Si	18,20
	<u>100.</u>			

$$\begin{aligned}
 \text{Al} : \text{Si} &= 1 : 2,14^{\text{ange}} \\
 \text{B} : \text{Al} &= 1 : 1,18 \\
 \ddot{\text{R}} : \text{Al} &= 1 : 0,9 \\
 \acute{\text{R}} : \ddot{\text{R}} &= 1 : 4,8
 \end{aligned}$$

Demnach wäre $\text{H} : \acute{\text{R}} = 4 : 1$ (gef

$$\begin{aligned}
 &\acute{\text{R}} \ddot{\text{R}} \text{Al B Si}^2 \text{O}^{10} = \\
 &\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \ddot{\text{R}}^4 \text{Al}^6 \text{B}^5 \text{Si}^{10} \\ (\text{Na}, \text{K}) \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Berechnung.

K : Na = 1 : 6.		Ca : Fe : Mg	
4 H	=	4	= H ² (
0,14 K		5,46	K ² (
0,86 Na		19,78	Na ²
0,42 Ca		16,8	Ca (
0,83 Fe		46,48	Fe C
3,75 Mg		90	Mg O 9,43
5 Al		273	Al O ³ 32,26
5 B		55	B ² O ³ 11,00
10 Si		280	Si O ² 37,72
50 O		800	<u>100.</u>
		<u>1590,52.</u>	

b

. (7.)

n Godhaab, Grönland.

te in diesem T. das Fe
 $\text{O}^2 = 4,42 \text{ Fe O}$ gefund
 uor, wie in den ähn
 $\text{Fl}^4 = 2,61 \text{ H}^2 \text{ O}$ vorh

		At.
	0,27	
	0,36	0,9
a	1,50	6,5
a	0,89	2
g	5,70	24
s	3,44	6
	18,22	33,4
	2,46	22
	17,60	63

angenommen

1,89 = 1 : 2

1,5

1,05 1 : 1

4,3 1 : 4

l, allein die Thonerde is
 n etwas zu hoch bes
 z vorausgesetzt, würde
 nden seyn, und dann
 $14 = 27,7 \text{ At. seyn, s}$
 , d. h. = 1 : 1 wird.
 lich die Formel

1 B Si² O¹⁰ =

B⁴ Si⁸ O⁴⁰

Ist $K : Na = 1 : 7$, $Ca :$

Berechnung:

3 H	= 3
$\frac{1}{6}$ K	4,8
$\frac{7}{6}$ Na	20,1
$\frac{1}{4}$ Ca	10
3 Mg	72
$\frac{3}{4}$ Fe	42
4 Al	218,4
4 B	44
8 Si	224
40 O	640
	<hr/> 1278,4

No.

Schwarzer Turmalin

Angenommen 0,36 Fl

= 2,43 $H^2 O$.

$H^2 O$	2,43	=
$K^2 O$	0,32	
$Na^2 O$	1,78	
$Ca O$	0,80	
$Mg O$	9,43	
$Fe O$	7,58	
$Al O^3$	31,26	
$(B^2 O^3)$	9,29	
$Si O^2$	37,11	
	<hr/> 100	

$Al : Si = 1$

$B : Al = 1$

$\ddot{R} : Al = 1,1$

$\dot{R} : \ddot{R} = 1$

$\dot{R} : H = 1$

Si² O

10 O¹⁰

(Ca) :

H² O

K² O

Na² C

Mg O

Fe O

Al O³

B³ O³

Si O³

9.)

vom G.

Misc

ehalt ei

nd 3,25

0,30

0,232

1,06

1,93

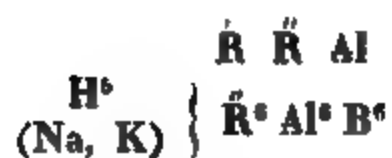
4,36

5,62

1,71

1,25

1,73



1984.

No. 1

Schwarzer Turmalin v

ter Annahme von 0,5

,:



100.

krystallen. Auf einem feinkörnigen Grund durch einzelne weisse Orthoklasen eingestreut.

Er ist nur an sehr dünnen Kanten sichtbar. Sein Pulver ist grau.

Glühhitze verwandelt sich die gesinterte braunschwarze Masse in feine Partikel, ganz homogen erscheinend.

Er reagiert mit kohlensaurem Natron. Er wird beim Glühen mit HFl. gelöst. Er ist unlöslich in Boraxglas.

	a.	b.
	0,15	
Säure	38,20	
Erde	29,19	30,84
Oxydul	9,49	10,38
Mn-Oxydul	6,23	0,58
Feia		7,32
	0,59	0,90
n		2,19
		0,25.

$$0,15 \text{ Fl} = 0,205 \text{ Si Fl}^4$$

$$2,50 - 0,205 = 2,295 \text{ H}^2 \text{O}.$$

Prozent:

2,29	=	H	0,25	A
0,25		K	0,208	0
2,19		Na	1,625	5
0,74		Ca	0,53	1
6,77		Mg	4,06	16
0,58		Mn	0,45	0
9,93		Fe	7,72	13
0,02		Al	15,97	
9,03		B	2,84	
3,20		Si	17,83	
0.				

a und b bezieh
wie sie nach c
ben ermittelt w
(Al : Si = 1 : 2,

angenommen
= 1 : 2

1)

1 : 1

1 : 1

1 : 6.

R : H = 1 : 5 se



Berechnung:

K : Na = 1 : 10 — Mn : Ca : Fe : Mg = 0,15 : 0,2

5	H	=	5	=	H ² O	2,20
0,09	K	=	3,51		K ² O	0,25
0,91	Na	=	20,93		Na ² O	1,44
0,25	Ca	=	10		CaO	0,71
3	Mg	=	72		MgO	6,14
0,15	Mn	=	8,25		MnO	0,55
2,6	Fe	=	145,6		FeO	9,58
6	Al	=	327,6		AlO ²	31,49
6	B	=	66		B ² O ³	10,74
12	Si	=	336		SiO ²	36,81
60	O	=	860			100.
				<hr/>		
				1954,89.		

No. 14. (14.)

Schwarzer Turmalin von Unity, New-Hampshi

Angenommen 0,36 Proc. Fluor.

Da 2,22 Glühverlust, so sind 2,22 — 0,5 =
vorhanden.

H ² O	1,72	=	H
K ² O	1,94		Na
Na ² O			
CaO	1,02		Ca
MgO	6,32		Mg
FeO	13,23		Fe
AlO ³	30,44		Al
(B ² O ³)	9,04		B
SiO ²	36,29		Si
<hr/>			
100.			

$$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2$$

$$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1$$

$$\text{R} : \text{Al} = 1,2 : 1$$

$$\text{R} : \text{R} = 1 : 5$$

$$\begin{array}{c} \text{R} \text{ R} \\ \text{H}^+ \\ (\text{Na}, \text{K}) \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{R}^+ \text{ Al} \end{array} \right.$$

Dieser T. enthält fast gleich

No. 15.

Schwarzer Turmalin von

Unter Annahme von 0,4 l
Glühverlust ergeben sich:

H ² O	2,11	=	H
K ² O	0,30		K
Na ² O	1,36		Na
CaO	0,44		Ca
MgO	3,84		Mg
FeO	11,58		Fe
AlO ³	34,12		Al
(B ² O ³)	9,82		B
SiO ²	36,43 ¹⁾		Si
<hr/>			
100.			

1) Früher irrthümlich 38,43.

	angen
1,82	1
b)	
1,2	1
1,26	1
5,3	1
1,6	1
: Mg : Fe = 1	

Al⁶ B⁵ Si¹⁰ O⁴

= H² O

87 K² O

12 Na² O

27 Ca O

63 Mg O

Fe O

Al O⁴

B² O

Si O⁴

89.

nächsten Heft.)

wie der Fa

J. Müller

d. Arch. f. Ophth

benton, Sätt
einer Farbene
gen Reihe von
für sich eine
u der andern
und die Verg

zeln Quanten jeder Mannigfaltigkeit kann durch Messung geschehen. Der Beweis für den letzteren Satz ist ein metaphysischer und kann, so viel ich sehe, nur für die Intensität der Empfindung geführt werden, wo er denn auch sofort aus diesem Begriffe entspringt. Auf die Intensität sind aber Farbenton und Sättigung zurückführbar. Das bestimmte Einzelne der vorliegenden Grössengattung, die Farbe, ist also bestimmbar durch drei unabhängig von einander und stetig veränderliche meßbare Grössen; die Farben bilden daher eine stetige Mannigfaltigkeit von drei Dimensionen, deren Quanten in Einheiten ausdrückbar sind ¹⁾).

Die Eigenthümlichkeit der Beziehungen, welche zwischen den Punkten der Mannigfaltigkeit der Farben bestehen und darum die letztere vor anderen charakterisiren, ist die, daß im Allgemeinen erst zwischen fünf Punkten eine Gleichung besteht. Daraus folgt, wie schon Hr. Helmholtz hervorhebt, daß die Bewegung eines Punktsystemes der Mannigfaltigkeit mit relativen Verschiebungen seiner Elemente nach drei Hauptrichtungen verknüpft ist.

Die Mannigfaltigkeit der Farben — und dies unterscheidet sie, wie die Ausmessung des Gesichtsfeldes durch das Augenmaass, in einer neuen Hinsicht von der gleichfach ausgedehnten Mannigfaltigkeit des Raumes — ist als Einheitliches eine Function gewisser neuer Veränderlicher, die in den Eigenschaften des Auges begründet sind. Für zwei grofse Gruppen, das normale und das farbenblinde Auge, konnte über die Richtigkeit dieses Satzes kein Zweifel auftauchen; die Strenge aber, mit der er auch für die verschiedenen physiologischen Zustände gilt, verdient hervorgehoben zu werden.

In der That, die Erregung in einer Faser des Opticus ist eine Function des Lichtes, das auf ihr peripheres Ende

1) Vergl. Riemann, Ueber die Hypothesen, welche der Geometrie zu Grunde liegen. Abhandl. der k. Gesellsch. der Wissensch. in Göttingen XIII.

Helmholtz, Ueber die Thatsachen, die der Geometrie zu Grunde liegen. Nachrichten d. k. Gesellsch. d. Wissensch. in Göttingen 1868.

fällt, und ihrer Erregbarkeit. Das Licht, das unmittelbar die Erregung bedingt, hängt aber ab von den Eigenschaften des Lichtes, das in das Auge fällt, und von den Veränderungen, welche dieselben im Auge erleiden. Von diesen drei Variabeln ist nun im Allgemeinen nur die Eigenschaft des Lichts vor dem Eintritt ins Auge für die verschiedenen Augen dieselbe, mit den beiden andern muß daher die Erregung noch variiren. Letztere selber ist aber erst durch eine neue veränderliche Function mit der Empfindung verknüpft.

Es geht hieraus hervor, daß die Farbentafel, die ein Beobachter aus seinen Versuchen construirt, im Allgemeinen nur für die beobachtende Stelle seines Auges streng richtig und auch da eine Function der Erregbarkeit ist. Für die Beobachtung ergibt sich die wichtige Forderung, die Erregbarkeit möglichst constant zu erhalten.

1. Thatsächliche Grundlagen der Farbentheorie.

Die Beziehungen zwischen den einzelnen Punkten der Mannigfaltigkeit werden durch die Mischung der Farben gewonnen. Die Mischungsversuche müssen daher die eigentliche Grundlage der Farbentheorie bilden. Da sie aber stets die Veränderungen des Lichts im Auge einschließen, so entsteht die weitere Aufgabe, den Einfluß dieser für ihre Elimination zu ermitteln.

In den folgenden Untersuchungen war dieser Gesichtspunkt maßgebend. Sie sind im Institute des Hrn. Geheime-rath Helmholtz ausgeführt. Die Güte, mit der mein hochverehrter Lehrer mir seine Unterstützung zuwandte, verbindet mich ihm in unwandelbarer Dankbarkeit.

Ueber die Mischung der Spectralfarben.

1.

In den Untersuchungen der Hrn. Helmholtz und Maxwell über die Mischung der Spectralfarben ¹⁾ liegt ein

1) Helmholtz, Ueber die Theorie der zusammengesetzten Farben. Pogg. Ann. Bd. 87, S. 15. Physiol. Optik. 279. 845.

Maxwell, *On the Theory of Compound Colours, and the Relations of the Colours of the Spectrum.* Phil. Trans. 1860. 57.

Widerspruch hinsichtlich des Verhaltens der Sättigung, welche die Mischfarben relativ zu den entsprechenden homogenen Farben des Spectrums zeigen. Durch die Sättigungsverhältnisse wird nun sowohl die Form der Farbenscheibe, als die Möglichkeit bestimmt, die physiologischen Grundfarben aus den Mischungsversuchen abzuleiten. Es war daher gerechtfertigt, sie zum Object einer neuen Untersuchung zu machen.

Der für Experimentaluntersuchungen allgemein gültige Grundsatz, die Erscheinungen in den einfachst möglichen Abhängigkeiten darzustellen, verlangt die Mischung von zwei Spectralfarben. Diese Methode ist darum den Maxwell'schen Bestimmungen aus der Mischung dreier Spectralfarben zu Weis vorzuziehen. Letztere führen nicht nur eine größere Anzahl von Variablen ein, sie impliciren auch die quantitative Bestimmung der Farben, während jene, soweit es sich nur um die allgemeine Form der Mannigfaltigkeit handelt, rein qualitativ möglich ist. Auf die Lichtstärken influencirt aber die ganze Reihe der vom Lichte durchstrahlten Medien in viel complicirter Weise als auf die Qualitäten des Lichtes.

Aus diesem Gesichtspunkte entspringt unmittelbar die allgemeine Forderung der Versuche: Es sind zwei Farbenscheiben, die eine gebildet aus einer homogenen Spectralfarbe, das andere gemischt aus zwei Spectralfarben, bei gleichem Farbentone und gleicher Helligkeit in ihrer Sättigung zu vergleichen. — Diese Prüfung ist über das ganze Feld der Combinationen zweier Spectralfarben, soweit in experimentellen Untersuchungen von solchen überall die Rede seyn kann, auszudehnen. Nur die complementären Farben fallen aus der Reihe. Aus leicht ersichtlichen Gründen ist dabei der subjectiven Methode der Vorzug zu geben.

Die Herstellung der Felder erreichte ich durch die folgende Anordnung (Fig. 1 Taf. III). Von einem feststehenden Spiegel reflectirt, fällt das diffuse Licht des Himmels durch die Spalten eines Schirmes S_1 , welcher in eine Oeff-

ügt ist, in das verdunkelte Beob-
 1 enthält zwei übereinander be-
 1 3 Cm. Höhe, welche, horizon-
 1, in beliebiger Entfernung von
 ite eingestellt werden können.
 . 1 a Faf. III, die eine schemati-
 Schirme giebt) heiße s'_1 , der
 Meter Entfernung von S_1 sind
 , welche von s'_1 und s''_1 zwei
 Das Prisma P ist ein gleichseiti-

ges Münchener Flintglasprisma, die Linse L eine achromati-
 sche Steinheil'sche Linse von 40 Cm. Brennweite. Hinter
 der Linse befindet sich ein Diaphragma D , dessen rechteck-
 förmige Oeffnung in der Richtung der Breite mittels einer
 Schraube beliebig erweitert oder verengert werden kann. —
 Im Orte der spectralen Bilder steht der von Hrn. Helm-
 holtz construirte und Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 3, sowie
 Physiol. Optik. S. 304 beschriebene Schirm S_2 , dessen beide
 verticale Spalten s'_2 und s''_2 genannt seyn sollen; s'_2 sey,
 von der Rückseite des Schirmes gesehen, der rechte, s''_2 der
 linke. Auf der vordern Seite sind (wie in Fig. 1 b besonders
 gezeichnet) auf den versilberten Schlitten die zwei reinen
 Spectren σ_1 und σ_2 wahrzunehmen; sie liegen über einan-
 der, σ_1 , das s'_1 entspricht oben, σ_2 dem Spalt s''_1 entspre-
 chend unten, und sind horizontal gegen einander verschoben:
 σ_1 von der Mittellinie gegen s'_2 , und σ_2 gegen s'_2 hin.

Sind die Spalten s'_2 und s''_2 geöffnet, so fallen im All-
 gemeinen vier Spectralfarben durch dieselben; es kann aber
 mit Leichtigkeit die eine davon abgeblendet werden, so daß
 jetzt, wie verlangt, drei homogene Farben für die Beobach-
 tung zur Verfügung stehen. Diese treffen das Objectiv eines
 astronomischen Fernrohrs F , welches unmittelbar hinter S_2
 auf das Diaphragma D eingestellt ist. Es vereinigt zunächst
 alle drei durch die Spalten gegangenen Farben in ein ein-
 ziges Farbenfeld von der Form der Oeffnung des Diaphragma.
 Durch ein zwischen S_2 und das Objectiv des Fernrohrs pas-

send eingeschobenes, sehr schwach ablenkendes Prisma p (von 3° brechendem Winkel) kann aber immer eine solche Trennung derselben erzielt werden, daß zwei Farbfelder neben oder über einander erscheinen: das eine gemischt aus zwei Farben, das andere gebildet von der dritten Farbe. Unmittelbare Berührung beider wird durch Einstellung der Breite des Diaphragma D erreicht. — Sind durch die Lage und Breite von s' , und s'' , die Spectren σ_1 und σ_2 gegeben, so hängt der Farbenton der Felder noch ab von dem Orte der Spalten s'_2 und s''_2 in den Spectren, und ihre Helligkeit von der Breite dieser Spalten. Beide, Farbenton und Helligkeit der drei homogenen Farben passend herauszufinden, ist die jedesmalige Aufgabe des Versuches. Ehe ich die Art, wie diese Bestimmung geschieht, näher bespreche, will ich einige Bemerkungen beifügen über die Bedingungen, welchen die einzelnen Theile der Zusammenstellung zu genügen haben.

Es kommt in der Anordnung Alles darauf an, möglichst homogene Spectralfarben zu gewinnen und den Farbfeldern die möglichst zweckmäßige Form für die Vergleichung zu geben. Die erste Forderung verlangt die Herstellung *reiner* Spectren und die Einstellung der Spalten s'_2 und s''_2 in den Ort derselben, parallel den Fraunhofer'schen Linien. Um jene zu erzielen, müssen die Spalten in S_1 schmal und vertical seyn; das Prisma P soll symmetrisch zu denselben, mit verticaler brechender Kante im Minimum der Ablenkung aufgestellt werden; die Linse L und das Diaphragma D sind symmetrisch in Beziehung auf die Symmetrieaxe der Spalten in S_1 und des Prisma P zu stellen, wenn man sich dieselbe durch das Prisma im Minimum der Ablenkung gebrochen denkt; die Oeffnung von D endlich darf nur den mittleren, nicht zerlegten Theil des Lichtbündels durchlassen. Diesen Bedingungen konnte ich theils durch Beurtheilung von bloßem Auge, theils durch die Benutzung von Reflexions- und Brechungsbildern in einer Weise Genüge leisten, welche für die vorliegenden Zwecke vollkom-

men befriedigt. — Die richtige Einstellung der Spalten des Schirmes S_2 in den Ort des Spectrums wird durch das Verschwinden der different farbigen Säume des Feldes erkannt, welches eine einzelne Farbe, durch einen Spalt fallend, liefert. Sehr zweckmäfsig controlirt man sie, indem man durch den Spalt hindurch mit einer passend gewählten Lupe einen Theil des Spectrums betrachtet. Die Fraunhofer'schen Linien müssen dann gleichzeitig mit den Rändern des Spaltes deutlich und parallel zu den letztern erscheinen, und bei Bewegung des Auges darf keine perspectivische Verschiebung beider gegen einander eintreten. Diese Beobachtung giebt gleichzeitig eine Controle für die Einstellung des Prisma ins Minimum der Ablenkung: die horizontalen und verticalen Linien des Spectrums müssen gleichzeitig deutlich gesehen werden. — Diffuses weisses Licht, welches, von den Wänden oder Objecten des Zimmers reflectirt, gegen die optischen Apparate strömt, wurde durch Schirme möglichst abgehalten; Reflexionen des Lichts in den Apparaten selber (an der Rückfläche des Prisma und den metallischen Flächen des Schirmes S_2 und des Diaphragma) war durch Schwärzung der Theile vorgebeugt.

Die Beurtheilung der Farbenfelder verlangt die Berücksichtigung der folgenden Momente. Es ist bekannt, dafs ein farbiges Feld für eine feine Beurtheilung durchaus eine hinreichende scheinbare Gröfse haben mufs. Bei passender Wahl der Vergrößerung des Fernrohrs läfst sich dies auch für eine bescheidene Gröfse des Prisma P immer leicht erreichen. Die Helligkeit der Farbenfelder darf weder zu schwach noch blendend seyn. Gröfse Tageshelligkeit ist immer am Günstigsten, da sich dann die Spalten am meisten verengern, also die Spectren am reinsten und die einzelnen Farben in den kleinsten Intervallen herstellen lassen; zu geringe Stärke des Tageslichtes darf keineswegs durch Erweiterung der Spalten compensirt werden. — Farbige Säume durch partielle Deckung beider Felder oder theilweises Auseinandertreten der beiden Farben des Mischfeldes sind durch sorgfältige Einstellung des Fernrohrs und zweckmäfsige Rich-

der brechenden Kante des Prisma p zu vermeiden.

P und Linse L müssen von Ungleichartigkeiten oder Unreinheiten frei seyn, da sich alle in vergrößertem Maasse als dunkle Flecke im Farbenfelde präsentiren.

Versuche sind vor Allem die drei willkürlich gewählten Spectralfarben zu gewinnen. Zur Bestimmung der Größen, welche ihre Farbentöne und Helligkeit ausmachen, dienen Breite und Lage der vier Spalten. Da in jedem Spalte zwei Farben immer durch denselben Spalt gehen, so werden zwei Paare von diesen 8 Veränderlichen von einander unabhängig, ihre Zahl reducirt sich also auf 6, der nothwendigen und hinreichenden Anzahl. — Für die Einstellung der Spalten s'_1 und s''_1 im Spectrum wird in den meisten Fällen einfach das bloße Auge genügen, indem man sich ohne nähere Angaben zu beabsichtigen, einfach die beiden Spalten so stellt, zwei gewählte Farben zu einer dritten zusammenkommen. Wo es sich aber um die genauere Bestimmung der Lage jener Farben im Spectrum, der relativen Lage zu den Fraunhofer'schen Linien oder der Wellenlänge handelt, da ist ein complicirteres Verfahren nöthig, das unten besprochen wird.

Um die drei homogenen Farben in den Feldern vorzuzeigen, man bei der eigentlichen Aufgabe angelangt, durch Abstufung ihrer Lichtstärken, d. h. der vier Spalten, Farbenton und Helligkeit der Felder gleich zu machen. Ist dieß erreicht, so kann die Sättigung beider Felder variiert werden. Bei diesem Verfahren sind, soll es bestimmende Resultate liefern, gewisse Vorsichtsmaßregeln zu beobachten. Dem beobachtenden Auge ist am Ende des Fernrohrs eine feste und symmetrische Lage zu geben. Schwankt es hin und her, so tritt von der einen Seite bald mehr bald weniger Licht durch die Pupille und die Farbenfelder variiren, ohne daß objectiv etwas geändert wäre. Die Accommodation des Auges muß auf die Mischfarbe angepaßt seyn; denn mit dem Uebergehen von ausschließlichen Zerstreuungskreisen für die eine Farbe erscheint an dem Rande diese Farbe allein und

dann färbt sich gewöhnlich das ganze übrige Feld in der entsprechenden Farbe. Sowohl Nachbilder als Contrastererscheinungen sind wohl in Betracht zu ziehen. Ihr Einfluß ergibt sich meist leicht bei Wiederholung der Vergleichung in verschiedener Reihenfolge und kleinen Aenderungen der Lichtstärke einer der drei Farben. Subjective Erscheinungen mischen sich bisweilen bei engem Spalte in S_2 sehr störend in die Felder. Man kann ihnen durch etwas größere Breite dieser Spalten, bei Verengung derjenigen in S_1 , einigermaßen begegnen. Die Verschiedenheit der Empfindung bei Aenderung des Ortes des Netzhautbildes ist schon hervorgehoben; sie sowohl als analoge Unterschiede in den Empfindungen beider Augen werden von den meisten Beobachtern, die beide aufmerksam vergleichen, sofort wahrgenommen.

Die Resultate dieser Beobachtungen sind die folgenden. Zunächst boten sich naturgemäß die nahe beisammenliegenden Farben des Spectrums der Untersuchung dar. Für sie sind die Ergebnisse übersichtlich in folgender Tabelle zusammengestellt. Es ist dabei die Sättigung der Mischfarbe, wo keine Verminderung zu bemerken war, als spectral, wo aber eine solche sich zeigte, als weißlich oder weiß, je nach dem Grade der Verminderung, bezeichnet.

Componenten		Mischfarbe	Sättigung
Roth	Gelb	Orange	Spectral
Orange	Gelbgrün	Gelb	Spectral
Gelb	Grün	Gelbgrün	Weißlich
Gelbgrün	Blaugrün	Grün	Weiß
Grün	Cyan	Blaugrün	Weißlich
Blaugrün	Indigo	Cyan	Spectral
Cyan	Violett	Indigo	Spectral

Diese Tabelle zeigt in den Sättigungsgraden der Mischfarben eine durchaus symmetrische Anordnung in Beziehung auf das Grün. *Alle Mischungen, wo Grün nicht auftritt, sind von demselben Sättigungsgrade wie die entsprechende Spectralfarbe; alle, wo es auftritt, zeigen eine Sättigungsverminderung und zwar ist diese klein, wenn Grün eine der*

enten bildet, stärker, wenn es die Mischfarbe selbst geht daraus hervor, daß das Grün jedenfalls eine ichnete Stellung in der Farbenreihe einnimmt.

Es zeigte sich auch in den Mischungen von Gelb und n zu Grün oder Gelbgrün und von Cyan und Gelb- r Grün oder Blaugrün, welche alle weißlich aus. Ebenso in der jetzt sich ausschließenden Reihe von igen, wo die Componenten weiter auseinander im m liegen. Die Resultate dieser Reihe sind in der en Doppeltabelle zusammengestellt. Es ist darin toth das äußerste gewöhnlich sichtbare Roth des m verstanden, unter Violett die Farbe zwischen ien G und H, unter Grün die Farbe zwischen b etwas näher jener Linie, unter Gelbgrün die Farbe bis b, unter Blaugrün diejenige der blauen Seite

Diese Definitionen sollen aber zunächst nur ap- tiven Sinn haben.

Mischfarbe	Sättigung	Compon.	Mischfarbe	Sättigung
{ Orange Gelb	Spectral	Violett	{ Indigo Cyan	Spectral
	Spectral	Blaugrün		Spectral
{ Orange Gelb Gelbgrün	Weißlich	{ Violett Grün	{ Indigo Cyan Blaugrün	Weißlich
	Weißlich			Weißlich
	Weißlich			Weißlich

Beobachtungen, welche beide Tabellen enthalten, ich so zusammenfassen: Alle Farben von Roth bis n einerseits, alle vom Violett bis zum Blaugrün teits geben unter sich Mischfarben von der Sätti- r entsprechenden dazwischen liegenden Spectralfar- ün mit irgend einer Farbe gemischt giebt eine Sät- erminderung.

die Farben der Enden des Spectrums sich wieder so waren zu den angeführten Mischungen noch die n zu fügen.

Mischfarbe	Sättigung
Roth	Weißlich
Indigo	Weißlich
Violett	Weißlich
Violett	Weißlich

alle weißlich. Eine besonder die Mischung von Roth geringere Sättigung der Mischungen Violett ist zwar deutlich es Fälle, wo die beiden Felderieden werden können. Man auch schon Hr. Aubert ern Lage, daß man zwar einen

Unterschied der Farben sicher erkennt, aber nicht anzugeben weiß, ob er in der Sättigung oder in der Helligkeit oder im Farbentone liegt. Läßt er sich noch als der Helligkeit angehörend erkennen, und bringt man dann die Helligkeiten auf möglichste Gleichheit, so findet man die Mischfarbe deutlich weißlicher als die spectrale Farbe. Letzteres ist gerade bei den besten Tageshelligkeiten und bei der sorgfältigsten Vermeidung aller Nachbilder der Fall.

Ueberhaupt ist bei den Mischungen der dritten Tabelle eine sehr genaue Beobachtung der oben besprochenen Cautelen gefordert. Die erste und letzte derselben sind die schwierigsten von allen. Hier treten jene eigenthümlichen, von dem Schwanken der Accommodation bedingten Erscheinungen ganz besonders zu Tage. Von der einen Farbe muß immer nur außerordentlich wenig gewählt werden; der eine Spalt in S_2 wird daher sehr enge, so daß die subjectiven Erscheinungen im Farbenfelde sehr begünstigt werden. Endlich könnte wohl ein psychischer Grund mit im Spiele seyn, der in dem Auftreten einer sehr reinen Grundfarbe in der Mischung läge. Sind ja doch Roth und Grünblau ebenfalls nur sehr schwer zu Weiß zu vereini-

gen, und entspricht ja die berühmteste Zusammenstellung der Farben, die Triade Roth, Grün, Violett der italienischen Maler, den drei Grundempfindungen.

Es wurde oben schon hervorgehoben, daß eine Beobachtung strenge nur für das eine Auge Gültigkeit hat. Beispiele von Verschiedenheiten für meine beide Augen sind folgende. Eine Mischung von Roth und Gelbgrün, welche dem rechten Auge grün im Vergleich zu dem spectralen Gelb erschien, war für das linke zu roth. Eine Mischung von Violett und Blaugrün, welche das rechte Auge von dem spectralen Indigo nicht unterschied, erschien dem linken mehr cyanblau. Roth und Indigo, für das rechte Auge zusammengesetzt zu einem Violett, das im Farbentone dem spectralen gleich war, zeigten dem linken Auge eine Purnuance. Violett und Orange für das linke Auge zu Roth zusammengesetzt, boten dem rechten ein Rosa dar. Diese Unterschiede erklären sich unter der Annahme, daß jedesmal die brechbareren Strahlen der Mischung vom Pigmente des rechten Auges weniger stark absorbirt werden, als von dem des linken.

Die obigen Beobachtungen weichen von den Resultaten, die Th. Young, Helmholtz und Maxwell gewonnen, einigermassen ab.

Th. Young sagt ¹⁾: »*It is certain, that the perfect sensations of yellow and of blue are produced respectively by mixtures of red and green and of green and violet light.*« Wenn auch Young, so viel mir bekannt ist, nirgends ausführliche Mittheilungen über Farbenmischungen gemacht, so ist doch aus der Bestimmtheit seines Ausdruckes, sowie aus der Aenderung der Wahl der Grundfarben in seiner zweiten Besprechung derselben zu schliessen, daß er seinen Satz auf eigene Versuche stützt, zumal da die Resultate seiner Vorgänger alle sehr von ihm abweichen ²⁾. Die Verschie-

1) Th. Young, *Lectures on natural philosophy I*, 439. 440.

2) Vergl. auch Herschel (*Light Art* 518) und Dove (*Farbenlehre* 34).

Da die Annahme von Roth, Gelb und Blau als Grundfarben in der

denheit dieser Resultate Young's von den oben mitgetheilten, könnte davon herrühren, daß seine Methode geringe Sättigungsunterschiede nicht zu erkennen erlaubte, oder daß er in beiden Mischungen nicht ganz denselben Ton des Grün benutzt hat.

Die Abweichungen von den Beobachtungen des Hrn. Helmholtz ¹⁾ bestehen darin, daß ich eine Anzahl von Mischfarben weniger gesättigt fand. Doch beziehen sie sich nur auf sehr geringe Sättigungsverminderungen und sind wohl in der Kleinheit der Felder begründet, welche die Farben in den Versuchen des Hrn. Helmholtz besaßen.

Hr. Maxwell ²⁾ zieht aus seinen Farbentafeln zunächst den Schluss: *„The orange and yellow of the spectrum are chromatically equivalent to mixtures of red and green. They are neither richer nor paler than the corresponding mixtures, and the only difference is that the mixture may be resolved by a prism, whereas the colour in the spectrum cannot be resolved. — In the same way the colours from the primary green to blue are chromatically identical with mixtures of these.“* Diefß schließt um so weniger erhebliche Abweichungen von meinen Versuchen ein, als die Maxwell'schen Tafeln ganz deutlich eine Abrundung der Ecke B (namentlich in Fig. 4) zeigen; nur wäre die Krümmung hier etwas weniger brechbar. Hr. Maxwell zieht aber für die Enden des Spectrums den weitem Schluss: *„the extreme ends of the spectrum are probably equivalent to mixtures of red and blue, but they are so feeble in illumination that experiments on the same plan with the rest can give no result,*

Abhandlung: *„On the theory of light and colours, read Nov. 12. 1801“*, die Annahme von Roth, Grün und Violett in den *Lectures* 1807 sich findet, so müssen die Versuche in dieses Intervall fallen.

2) Helmholtz, Ueber die Theorie der zusammengesetzten Farben Pogg. Ann. Bd. 87, S. 45. Müller's Archiv 1852. S. 461. Physiol. Optik S. 279. Die obige Vergleichung bezieht sich auf die Tabelle der letzteren Stelle.

3) Maxwell, *On the Theory of Compound Colours. Phil. Trans.* 1860. 57.

but they must be examined by some special method. « Wäre dieser Satz richtig, so würde er wesentliche Verschiedenheiten von meinen Resultaten involviren. Ich werde mir unten erlauben, näher auf die Discussion dieses Punktes einzugehen ¹⁾).

2.

Die mitgetheilten Versuche führten zu dem Resultate, daß das eigentliche Grün des Spectrums in allen Mischungen, mag die zweite Componente seyn, welche sie wolle, eine Sättigungsverminderung der Mischfarbe gegenüber der entsprechenden spectralen Farbe bedingt. Oben waren für die nähere Definition dieses Grün als Gränzen desselben die Fraunhofer'schen Linien *b* und *F* angenommen, ohne daß übrigens nähere Genauigkeit damit beansprucht wurde. Es sollen jetzt diese Gränzen genau bestimmt werden.

Wird in der Mischung des Grün mit einer weniger brechbaren Farbe von den weniger brechbaren Tönen des Grün zu den brechbareren fortgeschritten, bei der Mischung mit einer brechbareren Farbe aber umgekehrt von den brechbareren Tönen zu den weniger brechbaren, so läßt sich die Aufgabe in präciser Fassung so ausdrücken: Es soll bestimmt werden, für welche Wellenlänge des Grün in jeder dieser Reihen die Sättigungsverminderung anfängt, merklich zu werden.

Ich wählte die Mischungen mit Roth und Violett zu Gelb und Cyan und ging dort von *E* aus über *b* gegen *F*, hier von *c* über *F* gegen *b* hin.

1) Es braucht der Widerspruch nicht hervorgehoben zu werden, in welchem die obigen Beobachtungen mit der fast allgemein angenommenen Regel stehen, daß die Sättigungsverminderung der Mischfarbe in gewissem Sinne proportional sey der Entfernung der gemischten Farben im Spectrum. Interessant aber ist ihre Beziehung zu den Consequenzen, zu welchen die Theorie des Mitschwingens in den nervösen Organen schon ihre Begründer geführt hat: »daß gar kein, einer homogenen Farbe identischer Farbenton durch Mischung erlangt werden kann.«
Grailich, Wiener Sitzungsber. XII, Math, nat. Cl, 283,

des Apparates war gegeben. Durch den einströmenden des einen Specrums war abgeblendet, der Roth oder Violett oder Blau von dem das Grün allein zu erhalten. Schraube sein konnte über die Töne der Farbe, die man dabei mit

Spalt die Partie der Farbe, die man leicht die durch den Spalt, die Lage, welche die Farbe einnehmen.

Die Reihe fiel durch den Spalt s' , das Roth von s'' , im Gelbgrünen. Die Mischfarben des Gelb unterschieden sich sehr wenig von den anderen Farbenfelder jedesmal in der Gleichheit, bis ich die Farbe gegenüber der Farbe der Fall, so konnte

Spalte wahrnehmen den linken Rand der Farbe etwas weniger breit, fiel in der Sättigung

Der Spalt s'' , hatte die Bestimmung zeigt die Einstimmung. Die Farbe, die ich entweder nicht erkannte, wenn b am Spalt eine solche, wenn

rechten sich deckte.

In der zweiten Versuchsreihe fiel durch

das Grün des Spectrums σ_2 , durch s'' , Violett von σ_2 und Blau von σ_1 . Zunächst stand s' , beträchtlich jenseits von F im Blaugrün: die Mischfarbe war dem spectralen Blau in jeder Beziehung ähnlich. Schob ich nun durch Drehen der verticalen Schraube den Spalt gegen F hin, bis ich eben eine Sättigungsabnahme bemerkte, so übernahm jetzt die Linie F genau die Rolle von b ; auch hier waren die bei Wiederholungen eintretenden Schwankungen ganz analoge. Die Linie F bestimmt somit den Anfang des Weißlichwerdens der brechbareren Mischungen des Grün.

Es geht hieraus hervor, daß das Grün, welches bei Mischung mit irgend einer andern Farbe immer eine Sättigungsverminderung relativ zur entsprechenden Spectralfarbe bedingt, für meine Augen durch die Fraunhofer'schen Linien b und F begrenzt ist, somit das Intervall von 517,1 bis 486,0 Milliontel Millimeter Wellenlänge umfaßt.

Für die Beurtheilung der Genauigkeit dieser Bestimmung will ich anführen, daß, wie sich aus der Spaltweite und dem Abstände von b und F leicht berechnen ließ, die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen eine Einheit der Wellenlänge nicht überschritten haben. Auch mag beigefügt seyn, daß ich für die beiden Augen keinen Unterschied in der Lage der Gränzen bemerkt habe.

Diese Bestimmung giebt die Sättigungsverhältnisse, wie sie das Auge in Wirklichkeit unterscheidet und ist eben darum an eine Eigenthümlichkeit desselben gebunden, die hier noch hervorzuheben ist. Das Auge unterscheidet nämlich nur endliche Grade der Sättigung. Die obigen Ergebnisse sagen dabei strenge nur: Bei Mischung von Roth mit successive brechbareren Tönen des Gelbgrün und von Violett mit immer weniger brechbaren Tönen des Blaugrün wird dort bei b , hier bei F dieser endliche Grad des Sättigungsunterschiedes überschritten und darum vom Auge eben wahrgenommen. Nun ist bekannt, daß dieser Werth selber mit der Farbe wechselt. Daraus folgt, daß die Bestimmungen von b und F nicht ganz gleichwerthig sind. Letzteres ent-

spricht einer geringeren Menge von beigemischtem Weiß als ersteres. Auf gleiche Mengen des hinzuzufügenden Weiß reducirt, würde somit die untere Gränze etwas näher gegen *E* hinfallen. —

Werden in den Mischungen des Grün mit Roth von *b* an successive brechbarere und brechbarere Töne, in den Mischungen mit Violett von *F* an stetig weniger brechbare Töne gewählt, so nimmt die Sättigungsverminderung je von Null an continuirlich zu, bis sie dort bei der Complementärfarbe des Roth, hier bei derjenigen des Violett zu reinem Weiß führt. Daraus folgt, daß zwischen *b* und *F* eine Wellenlänge existiren muß, welche gleiche Sättigungsabnahme für beide Mischungen giebt. Wird der Begriff Sättigungsverminderung in dem weitem Sinne, der ihn unabhängig von der Unterschiedsempfindlichkeit des Auges macht, gefaßt, so läßt sich dieser Farbenton als diejenige Wellenlänge des Grün definiren, welche mit Roth und Violett zwei Mischfarben erzeugt, die aus den entsprechenden Farben des Spectrums durch Addition derselben Menge Weiß erhalten werden können. — Wählt man die Mischfarben so, daß sie gleiche Stellung zu den zu mischenden Farben haben, so gewinnt dieser Ton des Grün, welches für beide *keinen Unterschied* in der Sättigungsabnahme giebt, eine gewisse Analogie zu einem ideellen Tone des Grün, der für beide keine Sättigungsabnahme bedingt, und wird damit für die theoretischen Betrachtungen von Wichtigkeit. Es ist der grüne Ton, der mit der größten relativen Menge Purpur Weiß giebt, steht also dem Roth und Violett zur Seite, die mit der größten relativen Menge Blaugrün und Gelb Weiß erzeugen.

Die Bestimmung dieses Farbentones beruht außer auf der willkürlichen Wahl von Violett und Roth als Farben mit denen er gemischt werden soll, noch auf der Wahl der Mischfarben, welche je ein bestimmtes Verhältniß in den Abständen von den Componenten implicirt. Diefß macht eine genaue Ermittlung durchaus unmöglich; doch kann wenigstens annähernd eine solche versucht werden, wenn

man jenen Lagen der Mischfarben wahrscheinliche Werthe beilegt. Da die Sättigungsverminderung einer Farbe durch Beimischung einer gewissen Quantität Weifs, von der Helligkeit der Farbe wesentlich mit abhängt, so setzen die obigen Betrachtungen gleiche Helligkeiten der Mischfarben voraus. Diese Gleichheit ist nun wieder im Allgemeinen nicht strenge zu erreichen, sie konnte aber doch im Versuche als annähernd erfüllt betrachtet werden. Als Mischfarben wählte ich nämlich Gelbgrün und Blaugrün, den Linien b und F entsprechend. In den grünen Tönen des Spectrums ändert sich aber die Helligkeit nicht auffallend, sie durfte also für b und F als gleich betrachtet werden. Dann entsprach im Versuche der Gleichheit der Helligkeiten Gleichheit der Spaltbreiten.

Ich stellte nun nach einander zwei Paare von Mischungen dar; das eine war eine Mischung von Roth mit Grün und eine solche aus Gelbgrün von der Brechbarkeit der Linie b mit Weifs; das andere war gebildet aus Violett, welches mit Grün, und aus Blaugrün (F), welches mit Weifs gemischt war. Das homogene Blaugrün hatte dieselbe Helligkeit wie das homogene Gelbgrün, und die Menge des Weifs war für beide dieselbe. Die Felder jedes Paares wurden auf gleiche Helligkeit und gleichen Farbenton gebracht; in dem einen Paare war ausserdem Gleichheit der Sättigung durch passende Wahl des Weifs erzielt. Es war dasjenige Grün zu finden, für welches jetzt auch in dem andern Paare Gleichheit der Sättigung existirte.

Hierzu diente mir die folgende Modification der früheren Versuchsanordnung. Der Schirm S_1 war ersetzt durch einen zweiten mit drei analogen verticalen Spalten von je 2 Cm. Höhe, die immer leicht in eine solche Stellung zu bringen waren, dafs durch den einen Spalt des Schirmes S_2 Gelbgrün von der Brechbarkeit der Linie b , Blaugrün von derjenigen der Linie F und ein dazwischen liegendes Grün fielen; der andere Spalt des Schirmes S_2 war dann disponibel für Roth oder Violett. S_1 enthielt nun weiter einen linearen Spalt w von der Länge der drei ersten zusammen,

de Weiß zu lie-
P, ganz in der
 dass die von *w*
 um an der zwei-
 rt wurden. Auf
 Spectren — ein
w auf *S*₂ ein vier-
 reißes Bild von
 breiten jener drei.
 liches weisse Bild
 ie beiden Enden

der Linie *b* und
 dieser Linie und
 einreichend zuge-
 sma schwach ab-
 sammen fiel das
 1 Spalt *s''*₂, wäh-
 3 eingestellt war.
 tigungsgrade der
 ie Stelle von *s''*₂
 linearen weissen
 genau erreichen
 mit *s''*₂ und *s'*₁.
 en her zugedeckt,

wie vorher von oben und *s''*₂ auf Violett eingestellt, so
 waren die beiden andern Felder gewonnen. Das zusammen-
 gesetzte Blaugrün wurde dem mit Weiß gemischten in Ton
 und Helligkeit möglichst ähnlich gemacht, und hierauf die
 Sättigung beider verglichen. Im Allgemeinen fällt diese nicht
 gleich aus. Der Ton des Grün und die Menge des Weiß
 werden alsdann zweckentsprechend geändert und Gleichheit
 der Felder hergestellt. Die Controle muss jetzt in umge-
 kehrter Reihenfolge mit der ersten Mischung angestellt und
 das Verfahren so lange fortgesetzt werden, bis für dasselbe
 Grün und dieselbe Menge Weiß beide Paare der Mischfel-
 der Gleichheit der Sättigung zeigen.

War dies erreicht, so wurden die bestimmten grünen Tones mikroskopisch gesehen, wenn s'' , sorgfältig symmetrisch war, im Spalte des Schirmes S_2 mit g wahrnehmen. Wenn zum Voraus alle 11 weitem Spalte in S_2 zwischen b und F konnten, aufgezeichnet waren, so war die sofort bestimmt. Außerdem wurde durch leicht ergebende Reihe von Ablesungen Schirmes der Ort ermittelt, den der Spalte raume zwischen den Linien b und F bei dieser Beobachtungen liefs sich die Linien Tones in den Kirchhoff'schen Tafeln derfinden. Dann konnten den Tabellen v die Wellenlängen für dieselben sofort e

Das System von Linien, das ich zwischen b und F nahm, habe ich in Fig. 3 Taf. III wiederholt. Die relative Lage der Linien ist dieselbe des Hrn. Kirchhoff, nur sind die Enthaltniße von 10:1 reducirt. Die speciel in drei Versuchen bis auf sehr geringe Lage immer im Spalte erkannte, ist 1. Diese drei Linienpaare entsprechen den der Kirchhoff'schen Tabelle II:

1867,1	1834,3 und 1833,4
1854,9	1821,4 und 1818,7

Die Tabellen von Ditscheiner ergeben die Wellenlängen in Milliontel Millimeter:

501,7	504,0	5
502,7	—	5

Das Mittel aus dem ersten und letzten, das als *wahrscheinlicher Werth der gesuchten des Grün* dienen mag, ist 506,3:

Die Abstände dieses Ortes von den Linien 10,8 und 20,3 Wellenlängen, weichen 1

1) Ditscheiner, Wiener Sitzungsber. 1864. I

ch habe schon hervorgehoben,
ein näherungsweise be-
stimmte

ten Heft.)

**orption und Refraction
atur ausgestrahlter
G. Magnus.**

Voss, aus den Abhandl. f. Physik.

zur Aufnahme in diese
ich bereits Bd. CXXXVIII
dafs diejenigen, welche
, diese in den Denkschriften
hat Hr. Prof. Knoblauch
dieser Abhandlung abzu-
Umstände bis zum Janu-
Widerlegung der darin en-
veröffentlicht; und desha-
n Gelegenheit zu geben,
in den Stand zu setzen,
neuen Versuche mit Stein-
it leuchtende Gasflamme
itzwärme aussenden, ihn
mischt habe (S. 153).

nd Absorption.

g.

oni¹⁾ behauptet, w
, die darauf fällt un-
soll dasselbe alle n-
gleich gut hindurch-
twar die HHrn. La-
Chim. LV, p. 355. Po-

vostaye und Desains¹⁾ aufgetreten und gestritten worden²⁾, allein Melloni hat erhalten, und vor nicht langer Zeit hat Hr. gestützt auf neue Versuche, dieselbe als hingestellt. Danach würde das Steinsalz, von Wärme durchläßt, folglich sehr wenig von absorbiert, sich für die Wärme verhält solut oder fast durchsichtige, farblose Substanz. Da aber das Emissionsvermögen eines Körpers wie sein Absorptionsvermögen verhält, so ist die Emission der Wärme von Steinsalz entweder gar doch jedenfalls sehr klein sein. Als ich jedoch die linke Wand eines Blechwürfels, der durch ein Wasserbad auf 100° C. erhalten wurde, eine Steinsalzdicke befestigte, nahm die Ausstrahlung im Verhältniß von 31 zu 75 zu, war also 2½mal so groß als allein; sie war sogar noch größer, da die äußere ausstrahlende Fläche des Steinsalzes geringer als die der Metallfläche war, von der die Wärme erhielt. Dieses Resultat war besonders auffällig, da die Metalle die Wärme gar nicht oder nur in dünnen Schichten hindurchlassen, und alle zu ihrer Abfuhr die Wärme, in so fern sie sie nicht zurückwerfen, so hätte man erwarten sollen, daß sie jenseits der Metalle strahlen als das Steinsalz, das nach Melloni keine Wärme absorbiert.

Der erwähnte Versuch ist jedoch zu verwerfen, denn man erhält die Wärme des Steinsalzes mit der des Metalls. Auch zeigte sich, wenn dieselbe Steinsalzplatte vor der geschwärzten Würfelfläche anbrachte, das Verhalten ein ganz anderes war³⁾. Es wurde

1) *Comptes rendus XXXVI.* 84.

2) *Ibid.* 713. 1073. XXXVII. 293. 599. 669.

3) *Pogg. Ann.* Bd. CXX, S. 177.

4) Auch die HH. De la Provostaye und Desains haben Versuche mit Steinsalz auf schwarzem Papier ausgeführt. *Comptes rend.* XXXVI. p. 84.

nenge ausgestrahlt als von der
Das Steinsalz absorbiert daher
größten Fläche mehr als es selbst
der geringen Menge, welche das
es durchzulassen scheint als es
es später gezeigt werden, dass
anderer Einfluss übt.

ausstrahlung des Steinsalzes allein
Körper dahinter anbringen, der
ist. Dergleichen Versuche hat
er vor längerer Zeit ausgeführt
beschrieben, welche den Titel führt
Lectures on Radiant Heat, invol-
ving the Theory of Exchanges.
Society of Edinburgh am 15. März
in der Bande der *Transactions* dieser
Gesellschaft, als Kirchhoff's Unter-
suchung des Spektrums in den Schriften dieser
Gesellschaft hat Hr. Balfour Stewart seine
Abhandlung über die Kirchhoff'sche Unter-
suchung des Spektrums in der *Report of the British Association*

über die Platten, deren Ausstrahlung
in einem Kasten aus Blech, der dop-
pelt so dick war, als sich kochendes Wasser
hinter einem doppelten Deckel versehen war.
Die zu untersuchende Platte
wurde einem Diaphragma so befestigt,
dass sie auf dem Boden des Kastens
durch das Diaphragma gegen die

Wärmequelle, durch ihre Resultate und
physikalischen Betrachtungen sehr in-
teressant bemerkt worden ist,
nicht verdiente.

Syndall eine Abhandlung über
IX. 28

on und Absorption veröffentlicht¹⁾, in verschiedenen Substanzen ausgestrahlt²⁾ und ander verglichen sind. Obgleich ihm n. Balfour Stewart bekannt war, ist doch vor, die Substanzen, deren Ausstrahlung er wollte, in Pulverform auf die einander aufzubringen, indem er sie theils mit Schwefel in Schwefelkohlenstoff darauf brachte und durch Elektricität daran haften machte.

Die Ausstrahlung des Steinsalzes allein an, wie schon bemerkt, vermeiden es, die Körper zu befestigen. Man kann es doch auch anwenden. Zwar haben die Herren Desains³⁾ gefunden, daß Kienstein nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ Wärme ausstrahlen; Melloni⁴⁾ daß sehr feine Pulver von Kalk und Lithium

Ausstrahlungsvermögen besitzen; und Pépée⁵⁾ wollen sogar gefunden haben, daß Zustände hinreichender Feinheit z. B. Lithiumate das gleiche Ausstrahlungsvermögen besitzen. Hr. Tyndall⁶⁾ hat jedoch bemerkt, daß die beobachtete Ausstrahlung davon herrührt, daß die Pulverung von Gummi auf die Würfelfläche erfolgt und daß die dünne Schicht von Gummi dem Trocknen überzogen habe und der Körper der Körper gewesen sey. Indefs wenn es auch zutreffend seyn mag, so schien es

bei den folgenden Versuchen die Ausstrahlung zu vermeiden und den ausstrahlenden Körper aus möglichst reinem Material, und vollständig zu machen.

1. *Transactions for 1866.* 83.

2. *Comptes rendus XXXIV.* 951. *Pogg. Annot.* LX. *mochrone* 98.

3. *Comptes rendus XXV.* 936.

4. *Transactions for 1866.* p. 85.

ler Versuche.

geschah in einem Luftstrom, feiner Platindrähte über einer Instruction aufgehängt wurden.

von 100^{mm} Länge, s Fig. 7 Glasflammen, die eine Reihe von später acht Bunsen'scher Reihe dicht nebeneinander 3 Taf. III ss angedeutet sind.

war in Form von *cde* Fig. 7

über den Flammen, das erwärmt wurde, die Produkte an den beiden Seiten entweicht. Ueber diesem Blech be-

ähnlicher Gestalt, jedoch nur in der Mitte, oben an seiner Öffnung von 15^{mm} Breite und in dem Zwischenraum zwischen beiden Blechen trat die Luft ein, wurde in derselben Öffnung *fg* in die Höhe. Um die der Verbrennung sich der, war das untere, unmittelbar das Blech breiter als das obere, hervorragte.

war auf einer Platte befestigt, eine krechte Stange *hk* mit einem Ende *h* angebracht war. An die Stange *hk* und *qr* befestigt, welche die Stange so, daß dieser höher oder tiefer in die Mitte der Öffnung *fg* mitgeführt werden konnte. Neben der

Ebene mit ihr, befand sich eine veränderter Stellung über der Öffnung, daß in dem Zimmer, in dem man mit dem Namen Aeroch befindet, Luftströmungen

möglichst vermieden werden, so behält das nachdem es einen bestimmten Stand erreicht mit sehr geringen, nur wenige Grade betragungen, und die daneben befindliche Platte so constante Temperatur, daß ihre Strahl-Thermosäule nach Verlauf einer Stunde einen oder zwei Scalentheile veränderten Ausschlags meters hervorbringt.

Vor der Platte war, 10^{cm} davon entfernt Metallschirm *AB* angebracht, der mit einem 16^{cm} im Quadrat versehen war, dessen Mittel der Platte in einer Horizontalen lag. Zwischen Diaphragma befand sich noch ein bewegliches *FG* ohne Diaphragma, der nur während der entfernt wurde. Um diesen mit Leichtigkeit können, war er an einem Draht befestigt, an Höhe gezogen wurde. Er war hinreichend Schirm mit dem Diaphragma gegen die Erwärmung des Heizapparats zu schützen, mußte aber zuletzt mit einem zweiten ähnlichen Schirm vert

Hinter dem ersten Diaphragma stand in von 16^{cm} ein anderer Doppelschirm *CD* mit gleichem Diaphragma und hinter diesem war die Säule aufgestellt. Sie war mit einem Conus versehen, befand sich mit diesem in einem kleinen Kasten aus Glasplatten, aus dem nur die Oeffnung des Strahls ragte. Da dieser Schutz gegen die Bewegung genügte, so war dieser Glaskasten wieder mit einem Kasten aus Pappe *CDLM* umgeben, in dessen Oeffnung befindlich war als das Diaphragma des Schirms *CD*, der die eine Wand des Kastens bildete.

Durch die zweifachen Diaphragmen war die Strahlen nahe parallel zur Säule gelangt. Die rechte Fläche sich 24^{cm} hinter dem zweiten befand, in Summa folglich 50^{cm} von der Platte entfernt war. Da die zur Ausstrahlung dienenden Platten stets viel größer als die Diaphragmen waren, brauchten sie nicht alle von gleicher Größe zu sein.

es gelangte immer nur die Wärme von dem mittleren Theil derselben zur Säule.

Als Galvanometer wurde das früher beschriebene ¹⁾ mit Doppelnadel und Spiegel benutzt, das mittelst eines Fernrohrs aus 3 Meter Entfernung abgelesen wurde. Bei dieser Art der Beobachtung kann man, wie dort gezeigt worden, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, die beobachteten Ausschläge den Wärmemengen proportional setzen.

Bei den folgenden Versuchen war die Temperatur des Luftstroms, der zur Erwärmung der Platte diente, gewöhnlich 150° C. War in diesem Luftstrom keine Platte befindlich, so fand auch nicht die geringste Erwärmung der Thermosäule statt. Auch wenn aus einem Kolben mit kochendem Wasser ein Strom von Wasserdampf mittelst eines Rohres zwischen die Bleche *cde* und *fgh* geleitet wurde, oder wenn Schwämme, getränkt mit Wasser, zwischen diese gebracht wurden, wobei der aufsteigende Luftstrom viel mehr Dämpfe enthielt als zur Sättigung der Luft bei mittlerer Temperatur erforderlich waren, trat keine oder eine so schwache Erwärmung ein, daß der Ausschlag des Galvanometers höchstens 2^{mm} betrug. Es ist dies ein neuer Beweis dafür, daß die feuchte Luft nicht merklich mehr Wärme ausstrahlt als trockne und daher auch nicht mehr absorbirt als diese.

Auf diese Weise war aber auch dargethan, daß, wenn sich eine Platte in dem Luftstrom der Lampe befand, die Erwärmung der Säule nur von dieser Platte und nicht von der warmen Luft herrührte.

Zunächst wurde nun die Ausstrahlung von einigen bis zu derselben Temperatur von 150° C. erhitzten Platten mit einander verglichen. Die gefundenen Werthe standen in folgendem Verhältniß:

Eine geschwärzte Metall- (Silber) Platte	100
• Glasplatte 2 ^{mm} dick	64
• Flusspathplatte 10 ^{mm} dick	45,5
• Sylvinplatte 3 ^{mm} dick	17
• Steinsalzplatte 3 ^{mm} dick	13
• Silberplatte 1 ^{mm} dick polirt	9,7.

1) Pogg. Ann. Bd. CXVIII, S. 577.

auf die Steinsalzplatte auf der polirten Silber-
 igt wurde, betrug die Ausstrahlung von beiden
 n Temperatur bedeutend mehr als die Summe
 lungen der beiden einzelnen Platten, nämlich
 n der Wärme, welche die geschwärzte Silber-
 ahlte. Diese große Vermehrung konnte nur
 hren, daß die von der Hinterfläche der Stein-
 gesandte Wärme von der Silberplatte reflectirt
 durch die Steinsalzplatte hindurch zur Säule ge-
 i auch die Temperatur der Steinsalzplatte selbst
 2. Daß es sich so verhielt, wurde dadurch be-
 die Silberplatte, wenn sie von der Steinsalzplatte
 verschiedenen Entfernungen hinter derselben
 urde, ähnliche Steigerungen der Ausstrahlung
 n diesen Fällen, wo der Abstand der beiden
 r als 1^m betrug, war die Silberplatte durchaus
 und konnte daher nur durch Reflexion wirken,
 geschwärzt und in derselben Entfernung ange-
 war die Menge der aus der Steinsalzplatte her-
 Wärme zwar auch größer als in dem Falle,
 te nicht vorhanden war, doch war die Steige-
 die geschwärzte Platte viel geringer als durch
 woraus wiederum hervorgeht, daß die Metall-
 Reflexion zur Erwärmung beitrug.

bt sich hieraus wie nothwendig es ist, darauf zu
 bei der Ausstrahlung diathermaner Substanzen
 onen so viel als irgend möglich vermieden

ist auch die oben erwähnte größere Ausstrah-
 e eintrat, wenn vor der polirten Würfelfläche
 lzplatte befestigt war, eine Folge der Reflexion
 ennoch ist, wie angeführt worden, die Ausstrah-
 einsalzes auch ohne alle Reflexion größer als die
 Metalls.

orption der Wärme durch diathermane Körper.

enden Versuche sind unternommen, um zu er-
 ie weit diathermane Substanzen die Wärme, die

herem Maasse absorbiren, als die von gestrahlte.

dieser Frage bietet ein besonderes hat Hr. Kirchhoff den Satz aus: bei allen Körpern das Verhältniß zwischen dem Absorptionsvermögen bei für jede Strahlengattung das gleiche an dieser Versuche hatte sich gezeigt,

Wärme, die es ausstrahlt, vorzugsweise war zu schließen, daß das erwähnte Verhältniß der Temperatur des ausstrahlenden Körpers, noch Anwendung einer Steinsalzplatte war, wie über Wärmestrahlung, von höherer gestrahlte.

n, in wie weit auch bei anderen Substanzen Verhalten stattfindet, bedurfte es zu solchem Substanzen, die sowohl als Absorbenten benutzt werden konnten, selbst zu den Diathermanen gehören war ein Erfolg zu erwarten.

stanzen aber, die sich hierfür eignen, sein. Denn Glühhitze kann bei diesen verwendet werden, weil es kaum möglich

hoher Temperatur constant zu erhalten auch die Ausstrahlung von glühenden zu keinem Resultate führen, weil die wie das Licht verhält. Wie nämlich zeigen alle festen Körper das gleiche zu aussenden, so vermindern sich auch mit der Wellenlänge die charakteristischen

Wärme in der Glühhitze. Das Erste hat Bunsen¹⁾ gefunden hat, auch im bestimmten Farben oder Wellenlängen der einzige bis jetzt bekannte feste Körper.

¹⁾ Sonnenspektrum, 2. Aufl., S. 24.

²⁾ Annalen der Chemie Bd. CXXXVIII, S. 13.

Wärme von dunkler Quelle wird aber nur von einer kleinen Anzahl von Substanzen durchgelassen.) hat von der Wärme, die ein Kupfer-Würfel von sich abstrahlte, einen größeren Durchgang bei Steinsalz, und Flussspath beobachtet. Quarz liefs davon nur hindurch. Von der Wärme des bis 400° C. erhitzten Kupfers liefsen, ausser den genannten, auch Beryll 13 bis 14 Proc. hindurch, Quarz, Glas und Doppelte gegen nicht mehr als 6 Proc.

Aus diesen wenigen Substanzen ist in neuerer Zeit noch eine gekommen, der die dunkle Wärme nahe so gut durchgeht wie Steinsalz.

Es ist es möglich gewesen für die folgenden Versuche Platten von Chlorsilber und von Bromsilber zu erhalten. Hr. Dr. Schultz, dessen Unterstützung ich bei dieser Untersuchung zu erfreuen hatte, hat sich durch Veranlassung mit der Herstellung von Platten aus diesen Substanzen beschäftigt, und es ist ihm gelungen, aus ihnen vollkommen klare, durchscheinende Platten aufzufolienweise zu erhalten.

Die vollständig getrocknete und vor der Einwirkung des Lichts geschützte Niederschlag wurde auf eine genau

liegende Platte aus sehr dünnem, sogenannten Mikroskopglas (aus dem man Deckgläser für mikroskopische Beobachtungen zu schneiden pflegt) gebracht und mit einer ähnlichen Platte bedeckt. Diese Platten wurden sowohl von oben als von unten, mittelst starker Bunsen-

Brenner erhitzt, bis das Silberpräparat schmolz. Schwierig die geschmolzenen Platten frei von Luft zu erhalten, jedoch gelingt dies mit Anwendung geeigneter Vorrichtungen. Nach dem Erkalten, das sehr langsam geschehen muß, haftet die geschmolzene Masse an den Glasplatten. Um sie davon zu trennen, wird das ganze in Salzsäure gebracht, die sich sehr allmählig zwischen das Glas und die geschmolzene Masse capillarisch hineinzieht,

und beide von einander trennt. Leider hat es bis jetzt nicht gelingen wollen Platten von gröfserer Dicke frei von Luftblasen herzustellen, so dafs Platten von 3^{mm} Dicke genügen mufsten. Auch Selen, aus dem Hr. Dr. Schultz Platten auf ähnliche Weise hergestellt hat, läfst, wenn es sich im amorphen Zustande befindet, die dunkle Wärme in hinreichender Menge durch. Im krystallinischen Zustande ist dieser Körper aber für die dunkle Wärme ganz atherman. Das Selen konnte ebenso wenig wie Schwefel als Ausstrahler benutzt werden, da beide bei der angewandten Temperatur schmolzen.

Steinsalz, Flufsspath, Sylvin, Chlorsilber und Bromsilber waren daher die einzigen Substanzen, die benutzt werden konnten. Aber die Anwendung derselben bietet noch eigenthümliche Schwierigkeiten. Wenn nämlich Platten von Steinsalz, Sylvin oder Flufsspath auch noch so vorsichtig erwärmt und ebenso abgekühlt werden, so pflegen sie wegen ihrer vollkommenen Spaltbarkeit sehr häufig zu springen. Es bleibt dann nur übrig sie zu erneuen. Abgesehen von der grofsen Mühe, die dies veranlafst, sind die Platten, selbst wenn sie aus ein und demselben Stück geschnitten sind, doch nicht von ganz gleicher Beschaffenheit und liefern daher etwas von einander abweichende Resultate. Ausserdem war es nöthig die Platten von Steinsalz und Sylvin häufig von Neuem zu poliren und die von Chlor- und Bromsilber sorgfältig gegen den Einflufs des Lichtes zu schützen, zumal diese letzteren schon während ihrer Herstellung, trotz aller Vorsicht, eine schwache Färbung annehmen.

Zu diesen Schwierigkeiten kommt noch, dafs es kaum möglich ist die zu erwärmende Platte immer genau in gleicher Weise in dem sie erwärmenden Luftstrome zu befestigen, und dafs es auch nicht leicht ist die absorbirenden Substanzen in absolut gleicher Weise anzubringen. Jede Neigung der letzteren aber bedingt eine verschiedene Reflexion und damit auch einen verschiedenen Durchgang der Wärme. Mit Rücksicht auf solche Ungunst der Verhält-

nisse stimmen die erhaltenen Werthe noch gut genug, denn sie weichen nur um wenige Procente von einander ab.

Theoretische Betrachtungen.

Bevor zu den Versuchen selbst übergegangen wird, möchte es zweckmässig seyn einige theoretische Betrachtungen vorzuschicken.

Wenn Strahlen einer bestimmten Wärmeart senkrecht auf eine diathermane Platte fallen, und I bezeichnet die Menge, oder die Intensität dieser Strahlen, R den Bruchtheil, welcher davon reflectirt wird, so ist $(1 - R) I$ die Menge der in die Platte eindringenden Strahlen. Wenn ferner a den Bruchtheil dieser Wärmeart bedeutet, der durch die Einheit der Dicke dieser Platte hindurch gelangt, welchen Werth man den Durchlassungs- oder Transmissions-Coëfficienten nennen kann, in welchem Falle $1 - a$ der Absorptionscoëfficient seyn würde, so ist $(1 - R) I a$ die Menge, welche durch die Einheit der Dicke hindurch gelangt. Durch die zweite ebenso dicke Schicht gelangt dann $(1 - R) I a^2$, und durch die n fache Schicht $(1 - R) I a^n$. Da a stets kleiner als Eins ist, so nähert sich $(1 - R) I a^n$ mit zunehmendem n , d. i. mit zunehmender Dicke immer mehr Null. Vorausgesetzt aber die Platte ist so dünn, daß noch Wärme bis zu ihrer hinteren Fläche gelangt, und es bezeichnet R_0 den Bruchtheil, der an dieser Fläche nach innen reflectirt wird, so ist die Menge, welche austritt, $(1 - R) (1 - R_0) I a^n$.

Bezeichnet b den Transmissions-Coëfficienten einer andern Wärmeart, die mit der Intensität I' senkrecht auf dieselbe Platte fällt und bezeichnen R' und R'_0 die Reflexionscoëfficienten für diese Wärmeart, so ist die Menge, welche von derselben austritt, $(1 - R') (1 - R'_0) I' b^n$. Nimmt man an, daß die Reflexionscoëfficienten für die verschiedenen Wärmearten gleich sind, so verhalten sich die austretenden Wärmemengen wie $I a^n : I' b^n$. Diese Werthe werden mit wachsendem n , d. i. mit wachsender Dicke der Platte immer mehr verschieden.

Betrachtet man nun statt der Durchlassung der Wärme von einer Platte, die mehrere aussendet, so strahlt, vorausgesetzt, daß sie jeder ihrer Punkte diese Wärmearten aus, u. Punkt mit derselben Intensität, vorausgesetzt, daß von gleicher Temperatur ist. Sind I und I' die mit welchen zwei Wärmearten von jedem Punkt ausgestrahlt werden, und a und b respective Reflexionscoefficienten, so verhalten sich die Intensitäten, welche diese Wärmearten zur Oberfläche $Ia' : Ib'$, wo n die Entfernung des ausstrahlenden Punktes von der Oberfläche bedeutet. Nimmt man an, daß der Reflexionscoefficient R , für beide Wärmearten derselbe ist, treten beide auch in diesem Verhältniß aus. Je größer daher n ist, um so mehr sind die Intensitäten beider Wärmearten von den Intensitäten, welche sie von jedem Punkte im Innern ausstrahlen.

Denkt man sich an eine ausstrahlende Platte, der eine zweite angefügt, so daß die letztere ihre Wärmearten hindurch zur Säule sendet, so ist nicht die Menge der ausgestrahlten Wärme größer, sondern jede einzelne Wärmeart vermehrt, in einem verschiedenen Verhältniß. Denn die von der Platte kommenden Wärmearten gelangen mit von einander verschiedenen Intensitäten zur Oberfläche, je dicker die Schicht ist, die sie durchdringen haben. Es kann bei Anbringung der zweiten Platte der ersten eine oder die andere von den Wärmearten diese aussendet, in so geringer Menge zur Oberfläche, daß sie gleich Null ist, also keine Verminderung der Wärmeart bewirkt, eine Verminderung kann hinzugefügt werden einer neuen Schicht oder durch Verdickung der Platte für keine Wärmeart eintreten.

Allein wenn auch die Quantität von den ausgestrahlten Wärmearten durch die vermehrte Dichtigkeit geringer wird, so ändert sich doch das Verhältniß, in welchem die verschiedenen Wärmearten ausgestrahlt werden.

der Art, daß von der leichter absorbirbaren zur gesammten Wärme austritt.

Ausstrahlung von Steinsalz.

wurden polirte Platten von Steinsalz, die eine 1^{cm} bis 5^{cm} hatten, über der Lampe angebracht. auf Temperaturen von 110° bis 225° erhitzt. g, welche die Thermosäule bei direkter Strahlung Luft ohne Einschaltung einer Platte erfuhr, hielten nach der Temperatur der ausstrahlenden Platte Ausschläge des Galvanometers hervor, 19 und 66 Millim. oder Scalentheile betrugen. e wurde die direkte Strahlung = 100 gesetzt. Durchgänge der Strahlen durch die verschiedenen Platten erhaltenen Ausschläge in Procenten berechnet. Die bei diesen Berechnungen erhaltenen Ausschläge waren übrigens hier, wie in den Versuchsreihen, die Mittel aus drei hintereinander gestellten Beobachtungen.

Die erste Platte befand sich dicht an dem zweiten. Sie ist in Fig. 7 Taf. III mit xy bezeichnet. Die angewandte Methode zu beobachten geschah, daß sich kein Unterschied in dem Verhältniß der ausstrahlenden Platte mochte eine etwas niedrigere Temperatur innerhalb der erwähnten erhalten. Es folgen hier die Mittelwerthe aus mehreren Beobachtungen, die besonders in Bezug auf den Durchgang durch Steinsalz zahlreich waren.

n 20^{mm}. Hieraus läßt sich schließen, daß die von angewandten Platten ausgestrahlte Wärme wenigstens dieser Art ist. Der eine Theil hat einen großen Absorptions-Coefficienten, oder wird vom Steinsalz selbst gut absorbirt durch eine Schicht von 20^{mm} Dicke wird er vollständig absorbirt. Der andere hat einen kleinen Absorptions-Coefficienten oder wird wenig vom Steinsalz

absorbirt. Das Stück Steinsalz von 80^{mm} Dicke geht übrigens zu den anderen Platten wahrscheinlich weniger als es nach dem Versuche scheint. Denn da die Wärme dieser dicken Masse sich da befand, wo die Platten stets angebracht waren, nämlich dicht an dem ersten Diaphragma, so war ihre vordere Fläche dem zweiten Diaphragma und der Wärmequelle sehr nahe. Es gelangte also auf diese vordere Fläche ungleich mehr Wärme als auf die hintere Fläche einer dünnen Platte, und deshalb gelangte auch durch, besonders weil wegen der Nähe der Wärmequelle die Strahlen divergirend auf die vordere Fläche durch Brechung aber im Innern der Masse wieder convergirend wurden und daher in größerer Menge zum zweiten Diaphragma gelangten als durch die Luft. Die Steinsalzmasse hinter dem zweiten Diaphragma anzukommen erlaubte die Nähe der Thermosäule nicht. Es wäre wohl möglich, daß die Gränze der Dicke, bei der die Wärme vom Steinsalz so weit absorbirt ist, daß bei Verdoppelung der Dicke keine fernere Absorption wahrnehmbar ist, als 20^{mm} beträgt.

Sylvin verhält sich für die Steinsalzwärme insofern wie das Steinsalz selbst, daß die Absorption durch Sylvin mit der Dicke der absorbirenden Platte zunimmt, und eine Platte gleicher Dicke der Platten absorbirt der Sylvin weniger Steinsalzwärme als das Steinsalz selbst.

Auffallend ist die außerordentliche geringe Menge Wärme, welche durch den Flußspath gelangt, und die mit der Dicke der absorbirenden Platte sich kaum ändert. Der angewandte Flußspath zeigte sehr deutlichen

Blätterdurchgang, war aber vollkommen klar, farblos und durchsichtig¹⁾). Der wahrscheinliche Fundort desselben ist die *Nunn* bei *Brienz*. Die Platten hatten bei Dicken von 2,8^{mm} bis 10^{mm} einen Durchmesser von 52^{mm}.

Beim Chlor- und Bromsilber nimmt die Absorption mit der Dicke der absorbirenden Platte zu. Allein die angewandten Platten waren überhaupt nur dünn, daher mag es kommen, daß eine Verschiedenheit in der Absorption durch Chlorsilber und durch Bromsilber kaum wahrzunehmen ist.

Dickere Steinsalzplatten.

Wurden statt der dünnen Platten dickere von 15 bis 18^{mm} Dicke angewendet, so strahlten diese, bis zu derselben Temperatur wie die dünneren erhitzt, nicht nur mehr Wärme überhaupt aus, sondern diese ging auch in größerem Verhältniß durch die verschiedenen Platten. Der Grund dieser Erscheinung ist unter Berücksichtigung der oben erwähnten theoretischen Betrachtungen leicht einzusehen.

Denn denkt man sich die dicke Platte in zwei parallele Platten getrennt, so wird nicht nur die der Säule zugewandte, welche die erste heißen soll, Wärme zur Säule senden, sondern auch von der zweiten wird Wärme durch die erste hindurch zur Säule gelangen, von beiden zusammen also jedenfalls mehr als von einer allein. Aber zugleich ist klar, daß in dieser größeren Menge auch ein relativ größerer Antheil von der nicht absorbirbaren Wärme enthalten seyn muß. Denn stellt man sich die beiden parallelen Platten wiederum vor, so strahlt die vordere, der Säule zugewandte, Wärme von derselben Beschaffenheit zur Säule wie wenn sie allein vorhanden wäre, die Wärme aber, welche von der zweiten Platte kommt und durch die erste hindurch gegangen ist, hat ihre Zusammensetzung geändert. Sie hat einen Theil der absorbirbaren Strahlen verloren und ist deshalb relativ reicher an nicht absorbirbaren und deshalb ist auch die ganze Menge der aus beiden, oder aus der

1) Ein Paar später erhaltene Platten waren nicht überall klar.

einen dicken Platte austretenden Wärme reicher an nicht absorbirbaren Strahlen.

Bei den dickeren Platten hat sich indess noch ein eigenthümlicher Umstand herausgestellt. Die eine derselben von 18^{mm} Dicke war vollkommen wasserhell, in einem Grade wie die Steinsalzplatten sehr selten vorkommen, die andere von 15^{mm} war in ihrem Innern weniger klar und zeigte wenige fremde Einmengungen. Die Wärme dieser beiden Platten war wesentlich verschieden. Es folgen hier zwei Beobachtungsreihen, die mit der einen, und drei, die mit der anderen angestellt sind, und zwar enthalten diese nicht nur die nach Procenten berechneten Werthe, sondern auch die Beobachtungen des Galvanometers, damit man beurtheilen könne, wie weit die mit derselben Platte erhaltenen Werthe unter sich übereinstimmen.

Steinsalz.

Datum der Beobachtung	Durchgang durch	
	Luft	1 mm
	Steinsalz	2
		5
		20
		80
	Sylvin	3
		20
		29,5
	Fluospath	2,8
		10
	Chlorsilber	0,6
		3
	Bromsilber	0,3
		0,75

30. Mai	Proc.
anschlag Galvan.	100
42,7	54,4
23,25	51,5
22,0	43,3
18,5	24,1
10,3	16,6
7,1	62,5
27,25	45,6
19,5	39,8
17,0	3,5
1,5	3,5
1,5	61,4
26,25	49,1
21	66,7
28,5	11,7

Diese Zahlen zeigen wie viel die weniger reine Platte mehr von der Wärme mit kleinem Absorptionscoëfficienten oder der nicht absorbirbaren Wärme aussendet als die reinere. Besonders tritt dieß bei der Absorption durch die Steinsalzplatte von 20^{mm} Dicke hervor, die von der Wärme der ganz reinen Platte 24 Proc., von der der weniger reinen dagegen 40 Proc. durchläßt, welche auch von der dicken Masse von 80^{mm} nicht mehr absorbirt werden.

Hiernach erscheint es wahrscheinlich, daß die durch Steinsalz nicht absorbirbare Wärme von Verunreinigung herrührt, welche die dickere Platte enthielt. Daß es sich so verhält, dafür spricht auch noch der Umstand, daß die reine Platte bei gleicher Temperatur weniger Wärme ausstrahlte als die unreinere, obgleich sie um ein Fünftel dicker war als diese. In welchem Maasse dieß der Fall war, ergibt sich aus den Ausschlägen des Galvanometers, welche bei direkter Strahlung durch die Luft erhalten worden sind. Diese größere Ausstrahlung erklärt sich dadurch, daß das Steinsalz ein sehr viel kleineres Ausstrahlungsvermögen besitzt als die andern fremden Bestandtheile, die ihm beigemischt sind. Die Wärme, die diese letzteren ausstrahlen, geht, wie es scheint, ungehindert durch das Steinsalz, wogegen die reine Steinsalzwärme vom Steinsalz mit zunehmender Dicke desselben allmählig und bei hinreichender Dicke vollständig absorbirt wird.

Daß von der Wärme, welche dünne, ganz klare Steinsalzplatten ausstrahlen, der Antheil, welcher leicht durch das Steinsalz geht, auch von fremden Beimischungen herrührt, ist deshalb nicht wahrscheinlich, weil sich solche Beimischungen weder mit den Augen wahrnehmen ließen, noch durch die chemische Untersuchung haben aufgefunden werden können. Denn es zeigten sich diese Platten frei von Magnesia und von Kalk und ebenso frei von Schwefelsäure.

Das Steinsalz scheint danach auch im ganz reinen Zustande mehr als eine Wärmeart auszusenden, doch möchte es als monothermisch zu betrachten seyn, da es die eine

vom Steinsalz stark absorbirbare Wärmeart Menge aussendet, daß dagegen die andere, oder wenig oder gar nicht in Betracht kommen.

Auf dieser Eigenschaft beruht die große dieser Substanz. Denn in der Wärme, welche anderen Körper ausstrahlen, und besonders daher bei dergleichen Versuchen als Wärme sind nur wenige oder gar keine Strahlen enthalten. Steinsalz ausgestrahlt und folglich von die werden.

Ausstrahlung von Sylvin.

Wurden Sylvinplatten von 3 bis 4^{mm} Luftstrom der Lampe bis zu derselben Temp Steinsalzplatten erhitzt, so wurden im Mittel the erhalten.

Von der Wärme, welche klare
Sylvinplatten
von 3 bis 4^{mm} Dicke bei 150° C. ausstrahlten, gi

Luft		100 P
Steinsalz	2 ^{mm} dick	61,4
"	20	59,2
Sylvin	3	49,6
"	20	28,4
Fluöspath	2,8	58,7
"	10	54,5
Chlorsilber	0,6	62,5
"	3	36,7
Bromsilber	0,3	70,5
"	2,75	43,7
Selen	2,5	9,53

Diese Zahlen zeigen zunächst, daß das mehr von der Sylvinwärme als von seiner läßt. Auch nimmt die Absorption der Stein der Dicke der absorbirenden Steinsalzplatte von der Sylvinwärme durch die dünnen

ehr als durch die dicken geht. Ferner zeigt eine
 hung dieser Zahlen mit den oben S. 449 beim Stein-
 itenen, daß der Sylvin auch mehr von der Sylvin-
 als das Steinsalz von seiner eigenen Wärme durch-

nders auffallend aber ist das Verhalten des Flufs-
 der von der Wärme des ganz reinen Steinsalzes
 was durchläßt, dagegen von der des Sylvins etwa
 te der ganzen auffallenden Menge, und zwar fast
 l durch eine Platte von 10^{mm}, wie durch eine von
 icken. Es rührt dies ohne Zweifel davon her, daß
 in, ähnlich wie das nicht ganz reine Steinsalz, meh-
 rleicht sogar viele Wärmearten ausstrahlt, von denen
 isspath wie auch der Sylvin selbst gewisse leicht
 läßt.

beiden sonst so ähnlichen Substanzen, Sylvin und
 , die auch nahe gleiche Mengen von der Kienrufs-
 durchlassen, verhalten sich, wie diese Versuche leh-
 it nur in Bezug auf ihr Vermögen andere Wärme-
 rchzulassen, sondern auch in Bezug auf die Art der
 die sie ausstrahlen, verschieden.

ntlich ist auch ihr Verhalten in Bezug auf die
 sung des Lichts verschieden. Beide sind zwar
 itig und farblos, lassen daher die verschiedenen
 alle gleich gut hindurch, allein die Fortpflanzungs-
 digkeit des Lichts ist in beiden verschieden. Der
 at nach Dr. Groth's ¹⁾ Messung einen Brechungs-
 en = 1,5021, während der des Steinsalzes nach
 h ²⁾ für dieselbe Linie $D = 1,5429$ ist.

Ausstrahlung von Flussspath.

hätte erwarten sollen, daß der Flussspath die
 des Steinsalzes ebenso gut ausstrahlt, wie er sie zu
 n scheint, und daß daher auch wiederum seine
 vom Steinsalz gut absorbiert werde. Allein, wie aus

Ann. CXXXV, 667.

Monographisch optische Untersuchungen S. 78.

hervorgeht, läßt das 20^{mm} dicke Steinsalz von der Wärme des Flußspathes

Wärme, welche eine klare, farblose

Flußspathplatte

bei 150° C. ausstrahlte, gingen durch:

	100 Proc.
2 ^{mm} dick	80,5
20	70,8
8	88,9
20	85,1
2,8	19,2
10	9,1
19 ¹⁾	6,2
0,6	67,8
3,0	54,6
0,3	72,2
2,75	45,1
2,5	21,3.

großen Leichtigkeit, mit welcher die Wärme des Steinsalz durchdringen, wäre als dieser vom Steinsalz absorbirbare

Denn die oben S. 437 angeführten Flußspath bei gleicher Dicke und der ausstrahlenden Platten mehr als als das Steinsalz aussendet. Wären Platten dünner gewesen, so würde das Salz ausgefallen seyn, da der Flußspath eine dunkle Wärme ist und deshalb als weniger wie als dicke ausstrahlt, wogegen man Steinsalz die Ausstrahlung mit dem Gesetz nun es wäre $\frac{1}{3}$ von der Wärme, aussendet, Steinsalzwärme, die von der ganz absorbirt würde, so blieben immer noch, die ungehindert durch das Steinsalz durch Platten von 10 und von 9^{mm} Dicke.

hindurch gingen. Doch könnte auch möglicher Weise die Wärme, welche der Flussspath bei 150° C. ausstrahlt, anderer Art seyn als die, welche er bei gewöhnlicher Temperatur aussendet und folglich bei dieser Temperatur auch absorbirt. Wahrscheinlich aber beruht dieß Verhalten auf dem eigenthümlichen Reflexionsvermögen des Flussspath, von dem in dem folgenden Theile dieser Abhandlung die Rede seyn wird.

Am stärksten wird die Flussspathwärme vom Flussspath selbst absorbirt. Hier wiederholt sich, was bei der Ausstrahlung des Steinsalzes und des Sylvins sich zeigte, daß die Absorption durch die gleichartige Substanz mit der Dicke derselben zunimmt, während andere Wärmearten durch dicke Flussspathplatten fast in derselben Menge wie durch dünne hindurch gehn.

Ausstrahlung von Chlorsilber und Bromsilber.

Die zur Ausstrahlung benutzte Platte von Chlorsilber hatte eine Dicke von $2,5^{\text{mm}}$, die von Bromsilber sogar nur von 1^{mm} . Die Wärme von beiden wird, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist, durch Steinsalz und Sylvin in sehr großer Menge, vom Flussspath etwas weniger durchgelassen. Es ist indeß bereits bemerkt worden, daß es bis jetzt nicht möglich war, homogene Platten dieser Körper von größerer Dicke herzustellen. Bei dünnen Platten aber treten weder die Unterschiede der Ausstrahlung, noch der Absorption genügend hervor. Wahrscheinlich ist die geringe Dicke der Platten auch die Ursache, weshalb die Chlor- und Bromsilber-Platten die Wärme von allen den Körpern, die hier als Ausstrahler benutzt sind, nahe gleich gut durchlassen und auch die des Chlor- und Bromsilbers selbst kaum in geringerem Maaße als alle anderen Wärmearten.

Von der Wärme, welche eine Platte ausstrahlte von:

gingen durch:		Chlorsilber. 2,5 ^{mm} dick bei 150° C.	Bromsilber. 1 ^{mm} dick bei 150° C.
Luft		100	100
Steinsalz	2 ^{mm}	71,6	70,6
»	20	72,1	73,3
Sylvin	3	73,7	66,2
»	20	65,2	60,9
Flussspath	2,8	51,6	53,1
»	10	43,6	48,3
Chlorsilber	0,6	59,3	53,9
»	3,0	41,3	37,0
Bromsilber	0,3	69,4	65,3
»	2,75	41,8	37,5
Selen	2,5	13,7	10,9

Ergebnisse.

Fasst man die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen, so sind sie kurz folgende:

1. Die verschiedenen Körper strahlen bei 150° C. verschiedene Arten von Wärme aus. Diese Wärmearten werden von der gleichartigen Substanz mehr als von einer andern absorbiert, und diese Absorption nimmt mit der Dicke der absorbirenden Substanz zu.

2. Es giebt Körper, die nur eine oder einige wenige Wärmearten aussenden, andere, die viele ausstrahlen.

3. Zu den ersteren gehört das Steinsalz, wenn es ganz rein ist. Ebenso wie der glühende Dampf desselben oder der des einen Bestandtheils, des Natriums, nur *eine* Farbe ausstrahlt, ebenso sendet das Steinsalz selbst bei niedriger Temperatur nur eine Art von Wärme aus. Es ist monothermisch wie sein Dampf monochromatisch ist.

4. Neben der eigentlichen Steinsalzwärme sendet das Steinsalz, selbst wenn es ganz klar ist, noch Wärme aus, die von einer Masse von Steinsalz von 80^{mm} Dicke nicht mehr als von einer Platte von 20^{mm} absorbiert wird.

5. Das Steinsalz absorbiert die Wärme, die es ausstrahlt, sehr stark. Es läßt daher nicht alle Wärmearten, wie Melloni behauptete, gleich gut durch.

6. Die grofse Diathermansie des Ste auf einem geringen Absorptionsvermöge verschiedenen Wärmearten, sondern da Wärmeart ausstrahlt und folglich auch sorbirt, und dafs fast alle andern Körper die nur einen kleinen Antheil oder gar len enthält, welche das Steinsalz aussenden, welche anderer Art sind als die, aussendet, werden nicht von ihm absor ungeschwächt hindurch.

Man kann hieraus schliessen, dafs deshalb diatherman ist, weil sie nur w Wellenlängen aussendet, daher auch alle übrigen aber hindurch läfst.

7. Der Sylvin verhält sich ähnlich ist aber nicht in gleichem Maafse mon diesem ist eine Analogie mit seinen oder denen des Kaliums vorhanden, w fast continuirliches Spektrum liefern.

8. Der Flusspath absorbirt die vollständig. Man sollte deshalb erwarten die er aussendet auch stark vom Stein Es gehen indefs 70 Proc. derselben durch von 20^{mm} Dicke. Mit Rücksicht auf Wärmemenge, die der Flusspath aus zu der des Steinsalzes liefse sich dies wäre es möglich, dafs der Flusspath b Wärmearten ausstrahlt, als er bei gew absorbirt. Wahrscheinlich aber hängt dem grofsen Reflexionsvermögen des l salzwärme zusammen, von dem in dem ser Abhandlung die Rede seyn wird.

9. Wenn es möglich wäre von d strahlten Wärme ein Spektrum zu e wenn Steinsalz der ausstrahlende Körper trum nur eine leuchtende Bande enth zur Ausstrahlung benutzt, so würde da

gedehnter seyn, aber doch nur einen kleinen Theil von dem Spektrum einnehmen, das die vom Kienrufs ausgestrahlte Wärme bilden würde.

Ueber Durchsichtigkeit.

Wie man annimmt, daß zwischen den Körpern, selbst wenn sie ein und dieselbe Temperatur haben, ein beständiger Austausch der Wärme stattfindet, so ist man auch berechtigt anzunehmen, daß ein solcher Austausch des Lichtes statt hat. Wir sind nicht im Stande das Licht, das die Körper bei gewöhnlicher Temperatur aussenden, zu beobachten, allein sie absorbiren bei dieser Temperatur von dem Lichte das auf sie fällt, denn dadurch allein entsteht ihre Körperfarbe; zwar stammt dieses Licht von Quellen höherer Temperatur, doch werden die Körper dieselben Wellenlängen, die sie absorbiren, aussenden, es sey denn, daß man annimmt, daß das Licht bei der Absorption sich in etwas anderes, etwa in Wärme umsetzt, wofür jedoch Beweise nicht vorliegen. Wenn aber überhaupt ein solcher Austausch des Lichtes bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so würde folgen, daß die durchsichtigen Körper entweder nur solche Strahlen aussenden, die in dem von glühenden Körpern ausgesandten Lichte nicht enthalten sind, denn dann absorbiren sie auch nichts von dem Lichte der glühenden Körper, sondern lassen alles hindurch; oder daß sie nur eine oder einige wenige Wellenlängen des für uns wahrnehmbaren Lichtes aussenden, denn dann absorbiren sie auch nur diese und lassen alle andern durch, so daß die Intensität des durchgelassenen Lichtes nur um die wenigen absorbirten Wellenlängen geringer, als die des auffallenden ist. Man kann daher wohl behaupten, daß die Durchsichtigkeit der Substanzen darauf beruht, daß sie nur einige wenige von den Wellenlängen aussenden, die das uns bekannte Licht enthält.

(Schluß im nächsten Heft.)

**V. Zur Frage, wie nicht-leitende Substanzen
influencirt werden; von J. C. Poggendorff.**

(Aus d. Monatsbericht. d. Berlin. Akademie, Juli 1869).

In einer Abhandlung, die ich in der Klassensitzung vom 18. Febr. 1867 vorgelesen habe, von der aber nur wenige Worte in den Monatsbericht übergegangen sind, habe ich unter anderen Versuchen auch den beschrieben, daß ich dicht an oder gegen die Scheibe einer Elektrisirmaschine, nachdem sie einige Male herumgedreht worden, eine Franklin'sche Tafel hielt, und derselben, an ihrer abgewandten Seite, einen Knöchel näherte, erst während sie der influencirenden Wirkung der Scheibe ausgesetzt war, und dann, nachdem ich sie aus derselben entfernt hatte. In beiden Fällen bekam ich einen stechenden Funken, im ersten einen positiven, im zweiten einen negativen. Dieselben beiden Funken konnte ich unter gleichen Umständen aus der der Scheibe zugewandten Seite der Tafel ziehen, und eben so erhielt ich sie, wenn ich den Finger erst der einen und dann der andern Seite näherte. Die angewandte Tafel war nur eine halbe Linie dick; eine zwei Linien dicke verhielt sich aber eben so; selbst Wachs- und Harztafeln von drei Viertelzoll Dicke, die auf einer oder beiden Seiten mit Stanniol belegt worden, gaben ein ähnliches Resultat.

Belegte Tafeln aus Isolatoren verhalten sich also bei dieser Influenz durchaus wie Metallplatten, und daher sagte ich schon in der erwähnten Abhandlung, daß sie ganz füglich als Schild beim Elektrophor dienen könnten, wenngleich ein dicker metallner Schild mit abgerundetem Rande natürlich vorzuziehen ist.

Vor längerer Zeit wurde ich durch andere Betrachtungen an diesen Versuch erinnert und veranlaßt, ihn mit einem eigentlichen Elektrophor zu wiederholen. Der Kuchen dieses Elektrophors bestand aus gehärtetem Kautschuk oder

denselben gelegte Franklin'sche Tafeln Erscheinungen. Darauf liegend und Elektrophors verbunden, gab sie an der einen Funken, und, nachdem sie abgepositiven. Dieselben beiden Funken der Unterseite erhalten, und eben so verfahren, und den anderen von der unteren letzteren Seite den negativen Funken natürlich zwischen Kuchen und Tafel ein Isolstreif eingeschoben worden seyn, nähern konnte.

und mehr Franklin'sche Tafeln auf Abbild des Elektrophors benutzt und wirkten ähnlich, nur etwas schwächer. Auf der Oberseite einer einzigen Tafeln Funken erhalten, wenn ihre Unterseite und selbst diese unbelegte Seite gab, jeder Tafel, kleine positive Fünkchen, an verschiedenen Stellen den Knöchel nä-

her auch vor längerer Zeit Hrn. Magnus Schwierigkeiten sprach, welche die Erklärung der gewöhnlichen Theorie darbietet, nämlich, gemäß welcher ein z. B. negativ auf der ihm zugewandten Seite eines Leiters auf der abgewandten Seite negative Elektricität soll, wie bei einem Leiter, — wenn diese Umstände entgegentreten — äußerte sich, die sey auch nicht richtig.

Er sagte er, es werde bei der Influenz von beiden die Null-Elektricität auf beiden Seiten eintreten. Jede Seite einer isolirenden Platte hat negative Elektricität.

Namen *Ebonit*, welchen die Engländer der Substanz wegen Ähnlichkeit mit dem Ebenholz gegeben haben, so zu seyn scheint als *Kamm-Masse*, *Hartgummi*, *Horngummi*, oder, wie die Berliner Fabrikanten *Gummi*.

Einen genügenden Grund oder einen Beweis für diese Theorie wufste er nicht anzugeben; auch vermochte er mir nicht zu sagen, von wem sie herstamme; er selbst machte auf ihre Urheberschaft keinen Anspruch.

Diese, meines Wissens noch niemals öffentlich ausgesprochene, den Ansichten gewichtiger Autoritäten widersprechende Theorie erschien mir im ersten Augenblick, muß ich gestehen, etwas paradox. Als ich indess ein wenig über sie nachdachte, konnte ich nicht umhin, ihr beizupflichten, sie für natürlich, ja für nothwendig zu halten.

In der That, der erste Act der Influenz auf eine isolirende Platte kann füglich kein anderer seyn, als daß auf ihrer ganzen Oberfläche, also auf jeder ihrer Seiten, die Null-Elektricität in ihren positiven und negativen Bestandtheil zerlegt wird.

Auch ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß diese somit in jedem Punkt getrennten Elektricitäten sich auf oder in der Platte nach der einen und der andern Seite hinbegeben sollten, denn sonst müßte man für die Platte einen Grad von Leitungsfähigkeit statuiren, den man ihr bei einer Dicke von einer oder mehren Linien doch unmöglich zuschreiben kann. Soweit also müßten die getrennten Elektricitäten beide an dem Orte ihrer Trennung verbleiben, und den Isolator, nach Aufhebung der Influenz, unelektrisch erscheinen lassen, da sie, wenn sie auch nicht zusammenfließen, wie auf einem Leiter, doch vermöge ihrer gegenseitigen großen Nähe keine Wirkung in die Ferne auszuüben vermöchten.

Allein es ist so gut wie unmöglich, diesen primären Influenz-Zustand aufrecht zu halten, denn immer geht die eine oder andere der getrennten Elektricitäten von der Platte auf deren Umgebung über, in größerer oder geringerer Menge, je nach der Dauer und Stärke der Influenz.

Dies gilt sowohl von Isolatoren als von Leitern; ich wenigstens habe keine Substanz, von welcher Art und Gestalt sie auch seyn mochte, nach der Influenz ganz unelektrisch finden können.

Welche der beiden Elektricitäten hiebei entweicht, also zurückbleibt, das hängt von Umständen ab.

Bei Leitern ist die entweichende Elektricität wol Ausnahme von gleicher Art mit der influencirende welcher sie abgestossen wird, und die zurückbleibt über die ganze Oberfläche ausgebreitet.

Bei Isolatoren können zwei Fälle eintreten. Ein und zwar sehr häufig, ist auch bei ihnen die aus Seiten einer Platte entweichende Elektricität gleichnamig der inducirenden, obschon dabei wohl selten gleich in der Gestalt und Beschaffenheit der Körper, daß von der dem inducirenden Körper gewandten Vorderseite die gleichnamige, und von der entgegengesetzten Hinterseite die ungleichnamige entweicht. Und so wird der Isolator nach aufgehobener Influenz im ersten Falle auf beiden Seiten mit ungleichnamiger Elektricität und im letzteren auf der Vorderseite mit ungleichnamiger und auf der Hinterseite mit gleichnamiger, wie er während der Influenz war.

Die überschüssige Elektricität, welche man nach aufgehobener Influenz auf einem influencirten Körper, nach Aufhebung der Influenz auf einem Leiter, antrifft und durch Wirkung von elektrischen Einflüssen künstlich steigern kann, ist folglich, nach der Ansicht, nicht das Resultat der reinen Influenz oder der Zerlegung, sondern hervorgegangen aus einem gemischten Resultat aus der Combination der Influenz oder Zerlegung der Elektricität mit der Ausstrahlung oder Entweichung der Bestandtheile derselben.

Ich müßte mich sehr irren, wenn nicht die vorgeführten Beobachtungen eine Stütze für diese Ansicht geben sollten.

In der That, legen wir die Franklin'sche Tafel auf den Elektrophor, so werden, dieser Ansicht gemäß, die influencirende Wirkung desselben zunächst auf jeder Seite der Tafel positive und negative Elektricität entwickeln. Auf der negativen oder Oberseite können wir bei dieser Lage der Tafel in Gestalt eines Funkens entfernen. Heben wir die

am Elektrophore ab, so haben wir also an ihrer positiven und negativen, an ihrer Oberseite bloße Elektricität.

Wenn Seiten der Tafel läßt sich jetzt ein positiver Ladungsstand aus der Oberseite, weil deren positive Elektricität durch die Einwirkung von den beiden Elektricitäten der Unterseite leiden kann, aus der Unterseite, weil deren negative Elektricität von der positiven der Oberseite gebunden wird.

Das Resultat dieser Entfernung der positiven Elektricität ist in beiden Fällen ein verschiedenes seyn. Entfernt man die positive von der Oberseite, so muß die Unterseite in ihren ursprünglichen Zustand zurückgehen, indem ihre beiden Seiten nun nicht mehr getrennt gehalten werden, also neutral seyn. Entfernen wir dagegen die positive Elektricität von der Unterseite, so behält dieselbe ihre negative Ladung. Und da die positive der Oberseite nicht fortgeführt wird, muß also im letzteren Falle die Tafel negativ seyn.

Um zu sehen, ob es darauf an, diesen Ladungszustand zu erhalten, und wirklich ist mir dasselbe gelungen, indem ich die Unterseite der Tafel durch einen Metallbügel mit der Erde verband. Hatte ich die positive Elektricität von der Unterseite entfernt, so war von einem Entladungszustand nichts zu bemerken; hatte ich sie dagegen von der Oberseite entfernt, so erschien ein solcher, zwar klein, aber doch merkbar. So weit wäre also die Theorie vollendet.

Nach der Theorie hätte nun aber auch die Tafel indifferent seyn müssen; allein das war sie nicht; vielmehr erhielt sie eine positive Ladung. Und zwar auf beiden Seiten, was gethüm war, da eine drei Viertelzoll dicke Wachstafel eben so verhielt. Diesen Rückstand von Elektricität halte ich jedoch für keinen Einwand gegen die aufgestellte Theorie¹⁾, betrachte ihn vielmehr als

Das Glas Elektrophor ist begreiflich die Tafel nach gleicher Befahrung auf beiden Seiten negativ.

das Resultat einer stillen Entweichung der vom trophor abgestoßenen negativen Elektricität an den der Tafel.

Was mich in dieser Ansicht bestärkt, ist mir beobachtete Thatsache, daß eine Glasplatte getragen von drei Wachskügelchen, in geringer und unberührt, entfernt von allen Spitzen, über dem Elektrophor liegen läßt, nach wenigen Minuten falls positive Elektricitäten auf beiden Seiten wenn sie eine Dicke von drei und mehr Linien macht dabei keinen Unterschied, ob die Glasplatte oder unbelegt ist, wie ich denn überhaupt Glasplatten Stanniolbelege, wegen ihrer geringen Dicke, kaum auf die beschriebenen Erscheinungen haben, so wenig Rolle spielen, die Beweglichkeit der Elektricität auf der Oberfläche der Isolatoren zu erhöhen.

Zusammengefaßt kommt also die neue Theorie, die ich sie so nennen darf, darauf zurück, daß die Influenz in Distanz den ersten Act (die Zerlegung der Elektricität in jedem Theilchen wenigstens der Isolatoren) als gleich annimmt für Isolatoren und Leiter, keinen anderen Unterschied zwischen dem Verhalten der Körperklassen in diesem Prozesse statuirt als aus der leichten Beweglichkeit der Elektricität entspringt.

Im Grunde ist diese Ansicht sehr einfach und einige Wichtigkeit für die richtige Beurtheilung der beschriebenen Erscheinungen bei den Influenzmaschine ständige Theorie bis jetzt noch nicht gegeben.

Schließlich will ich noch einer nicht unbedeutenden Modification der beschriebenen Versuche Erwähnung bestehend, daß man eine *geladene Franklin'sche* Scheibe des Elektrophors anwendet.

Legt man sie mit der *negativen* Seite auf den negativen Ebonit-Elektrophor, so sind alle Erscheinungen den vorhin beschriebenen gleich. Die Ladung nimmt keinen Theil daran, und behält selbst

Wiederholung der Versuche ihre Stärke fast unver-

ändert ist es dagegen, wenn die Tafel mit der positiven Seite auf den Elektrophor gelegt wird. Verbindet man nun die negative Oberseite mit der Form des Instruments, so erhält man einen lebhaften Funken oder Schlag, je nachdem die Verbindung durch einen Drahtbügel oder mit dem Finger vollzieht. Abgehoben giebt die Tafel keinen Funken; kehrt man sie aber um, und legt sie mit der negativen Seite auf den Elektrophor, so erhält man aus ihrer positiven Oberseite wiederum einen Funken, wenn man die Tafel mit der Form verbindet. Diese Operation kann man jedesmaliger Umkehrung der Platte wenigstens 4 bis 5 Mal wiederholen; immer erhält man einen Funken, aber in abnehmender Stärke, und wenn man nun die Oberfläche der Platte untersucht, findet man sie auf ein Minimum reducirt.

Man bemerkt bei bleibt, wie leicht zu erachten, der Elektrophor nicht unverändert. Nach jedem Schließungswinkel ändert sich seine Polarisation umgekehrt. Nach dem ersten ist die Oberfläche positiv, nach dem zweiten negativ, nach dem dritten wiederum positiv und so fort.

Man kann offenbar haben diese Erscheinungen ihren Grund darin, dass die entgegengesetzten Elektricitäten, welche auf den rührenden Flächen des Elektrophors und der Platte vorhanden sind, mit einander in Verbindung treten, sobald die entgegengesetzten Flächen beider leitend verbunden werden.

Es ist auch klar, dass dabei ein Ueberschuss von Elektricität von der Tafel auf den Elektrophor übergehen muss, wodurch die Polarität desselben nur vernichtet, nicht umgekehrt werden könnte. Der Erfolg des Versuches wird von dem Grade abhängen, wie stark der Elektrophor erregt, und wie stark die Tafel geladen war.

**Die Breite der Spectrallinien;
von F. Lippich,**

aus d. technischen Hochschule zu Gratz.

1.

Die Theorie der Gase und Dämpfe bedarf der Moleculen nicht nur fortschreitende, sondern auch stehende Bewegungen zukommen, also selbst in ruhenden Gasen ein Molecul zu betrachten oder als eine Gruppe von Complexen verschiebbaren Atomen. Diese Annahme stimmt mit der Erscheinung der Gase und Dämpfe. Denn mag man ein Gas als einen Complex einer endlichen Anzahl gelagerter Atome oder als ein Continuum festen elastischen Körper, das im All eine räumliche Begrenzung besitzt; immer wird ein schwingungsfähiges System Schwingungsdauern mit unendlichen Differenzen von einander ab-

zu unterscheiden. Es ist an dieser Vorstellung festgehalten, dass es andererseits Aufgabe seyn, aus ihr die Veränderungen der Spectra zu erklären, welche in den Versuchen von Plücker und Hittorff (XXVIII) und die sich hieran anschließen (Pogg. Ann. Bd. CXXXV u. CXXXVII) beobachtet sind. Sie beziehen sich sowohl auf Verengung des Spectrums durch *Verbreiterung*, *Verengung* und *Hinzukommen* neuer Streifen und *Auftreten continuirlicher* Partien und die Temperatur des Gases abzuhängen.

Es ist ferner anzuzeigen, welche von allen Elementen den ponderablen Atomen, welche etwa zu beschreiben seyen und in wie fern sie sich unterscheiden. CXXXIX.

vielleicht auch die der Elektricität eigenthümliche Bewegung hiebei intervenirt. Für einige dieser Veränderungen glaube ich aber, kann die dynamische Theorie der Gase in ihrer jetzigen Form ganz ungezwungen zu einer Erklärung benutzt werden, namentlich für die *Verbreiterung* der Spectrallinien, und es dürfte sowohl für die Gastheorie als auch für die Spectralanalyse nicht ohne Werth seyn, die Consequenzen dieser Erklärungsweise etwas näher zu betrachten.

Es scheint zwar diese Verbreiterung von sehr untergeordneter Bedeutung, eine kleine Ueberlegung lehrt aber, dafs dem nicht so sey, indem sie ohne ein genaues Eingehen in die Constitution der Gase schwer begreiflich seyn würde.

Ein Spectralstreifen, dessen Breite gröfser ist als die Breite des Spaltenbildes, stellt eigentlich ein continuirliches Spectrum von sehr geringer Ausdehnung vor, weist also auf eine Aufeinanderfolge von Wellenlängen und Schwingungsdauern hin, die entweder continuirlich, oder bei welcher die Differenz zweier aufeinander folgenden Wellenlängen unmerkbar ist, also wenigstens eine ungemein grofse Zahl verschiedener Schwingungsweisen erfordert. Denkt man nun ein Molecül als Complex einer endlichen Anzahl von Atomen, so mufs man auch zugeben, dafs ein solches System nur eine endliche Anzahl verschiedener Schwingungsweisen besitzen werde, also auch nur *einige* der möglichen Schwingungsdauern ungemein nahe gleich werden können. Denkt man sich aber ein Molecül als einen elastischen Körper von verschwindend kleinen Dimensionen, so ist wieder zu beachten, dafs das *Gesetz*, nach welchem die verschiedenen möglichen Schwingungsdauern mit der Körperform zusammenhängen, nur von der geometrischen Gestalt dieses Körpers und der Lage der Elasticitätsachsen abhängig ist, nicht aber von der Gröfse seiner Dimensionen. Wie daher bei einem Körper von endlichen Dimensionen die Differenz zweier möglicher Schwingungsdauern eine grofse Anzahl von Schwingungen beträgt und nur einzelne derselben ungemein nahe rücken, so müfste dieses auch für ein Molecül zutreffen und

daher die Entfernung der Spaltenbilder, die den Einzelschwingungen entsprechen und von obiger Differenz abhängt, im Allgemeinen eine endliche seyn. Hieraus geht also hervor, dafs, sobald man die Molecüle eines Gases als vollkommen gleichartig gebaut ansieht, die Verbreiterung der Spectralstreifen aus möglichen ungemein wenig differenten Schwingungsweisen der Molecüle nicht erklärt werden kann.

Es bliebe daher nur übrig, diese wenig differenten Schwingungsweisen zu erklären aus einem ebenso wenig differenten Bau der Molecüle eines und desselben Gases. Abgesehen jedoch von der Schwierigkeit, die es haben würde, dieselben Atome cinmal in einer bestimmten, dann wieder in einer äufserst wenig verschiedenen Gleichgewichtslage anzunehmen, würde aus einer solchen Annahme die thatsächlich eintretende *Verbreiterung* der Spectralstreifen mit steigender Temperatur nicht einzusehen seyn.

Ich glaube daher in der nun folgenden Betrachtung die Voraussetzung festhalten zu müssen: dafs mit Rücksicht auf die Nothwendigkeit ein Molecül eines Gases als ein schwingungsfähiges System aufzufassen, *das Spectrum eines ideellen Gases*, in welchem die Molecüle vollkommen freie elastische Systeme seyn werden, *nur bestehen könnte aus einer Anzahl verschiedenfarbiger Streifen absolut homogenen Lichtes, sobald nur auf die Schwingungsbewegungen der Molecüle allein Rücksicht genommen wird.*

2.

Die Molecüle eines Gases haben nach der Krönig-Clausius'schen Theorie fortschreitende Bewegungen mit sehr bedeutenden Geschwindigkeiten und dieser Umstand, in Verbindung mit dem bekannten Einflusse der Bewegung eines leuchtenden Punktes auf die Brechbarkeit der ausgesendeten Strahlen, ermöglicht eine Erklärung der Verbreiterung der Spectralstreifen und zeigt die Abhängigkeit der Streifenbreite von der Temperatur und der Dichte (bezogen auf atm. Luft) des glühenden Gases.

Es sey λ , eine der möglichen Wellenlängen der vom ruhend gedachten Gasmolecül ausgesendeten Lichtstrahlen, so ist, wenn dieses Molecül sich mit der Geschwindigkeit v nach einer Richtung bewegt, die mit der Axe der Collimatorlinse, vom Spalt gegen die Linse als positiv angenommen, den Winkel θ einschließt, bezüglich der Brechung die Wellenlänge

$$\lambda = \lambda_1 \left(1 - \frac{v \cos \theta}{c} \right)$$

in Rechnung zu bringen, wenn c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Ferner sey δ die Breite des Spaltenbildes und α eine von λ_1 abhängige Gröfse, welche für das gegebene Spectroskop angiebt, um welche Distanz sich der Mittelpunkt des Spaltenbildes verschiebt, wenn λ_1 um eine Einheit (z. B. eine Einheit der sechsten Decimalstelle) *abnimmt*.

Wären die Gasmolecüle in Ruhe oder bewegten sie sich normal zur Collimatoraxe, so entstünde ein einziges Spaltenbild von der Breite δ , dessen Mittelpunkt O_1 heißen mag, entsprechend der Wellenlänge λ_1 . Der Wellenlänge λ wird dann ein anderes Spaltenbild von derselben Breite entsprechen, dessen Mittelpunkt O von O_1 entfernt ist um

$$\xi = \alpha (\lambda_1 - \lambda) = \frac{\alpha \lambda_1}{c} v \cos \theta.$$

Der grösste Werth von ξ wird dem grössten Werthe von $v \cos \theta$ entsprechen, also von einem Molecüle herrühren, welches sich in der Collimatoraxe mit der grössten Geschwindigkeit bewegt. Hieraus kann aber noch nicht auf die Breite des Spectralstreifens geschlossen werden, denn um diese *sichtbare* Breite zu finden, wird man nothwendig die Helligkeitsvertheilung untersuchen müssen, die aus der Uebereinanderlagerung der einzelnen Spaltenbilder an einer Stelle des Streifens resultirt. Hiebei sollen in dem Gase nur jene fortschreitenden Bewegungen angenommen werden, die in der dynamischen Theorie der Gase zur Erklärung der Druck- und Wärme-Erscheinungen dienen.

In dem Gasraume, der seine Strahlen durch den Spalt sendet, seyen N Molecüle enthalten und n sey die Anzahl

$\cos \theta$ einen bestimmten Werth hat, n, der Gastheorie zukommenden Bedarfs diese Zahl ebenso groß ist, als haben die gleiche mittlere Geschwindigkeit und also nur θ als veränderlich be-

$$= \frac{1}{2} N \sin \theta d\theta.$$

r erlaubt seyn, für jedes Theilchen n Intensität die gleiche mittlere Inter welcher gleich diejenige verstan- welcher ein Punkt des Spaltenbildes elcher Punkt auf der durch O, als im Spalt geführten x Axe angenommen- Intensität der Punkte eines Spalten- änge λ entspricht, ist dann in und gesetzt.

eines Punktes in der Entfernung x icht nur die Intensitäten berechnet abildern für $\lambda < \lambda_1$ entsprechen. Die ehenden Intensitäten sind die Spie- eezüglich der durch O, parallel zum erner sind bei der Berechnung zwei

raue zu unterscheiden, je nachdem die äußersten Spalten- bilder, die $\theta = 0$ entsprechen, sich nicht oder theilweise decken.

Für $\theta = 0$ wird ξ_1 , indem man statt v die mittlere constante Geschwindigkeit w setzt, übergehen in

$$\xi_1 = \alpha \frac{\lambda_1 w}{c}.$$

Es sey zuerst $\xi_1 > \frac{\delta}{2}$, die äußersten Spaltenbilder sollen also nicht theilweise übereinanderfallen, dann giebt die folgende Zusammenstellung die Intensitäten in den einzelnen Punkten:

$$\xi_1 > \delta.$$

$$1) \left\{ \begin{array}{l} \pm x < \frac{\delta}{2}; \quad J''_x = \\ \frac{\delta}{2} < x < \xi_1 - \frac{\delta}{2}; \quad J_x = \\ x > \xi_1 - \frac{\delta}{2}; \quad J_x = \end{array} \right.$$

$$\xi_1 < \delta.$$

$$2) \left\{ \begin{array}{l} \pm x < \xi_1 - \frac{\delta}{2}; \quad J''_x \\ \xi_1 - \frac{\delta}{2} < x < \frac{\delta}{2}; \quad J''_x \\ x > \frac{\delta}{2}; \quad J_x \end{array} \right.$$

Macht man hierin

$$\xi = \alpha \frac{\lambda_1 n}{c} \cos \theta = \frac{\cos \theta}{\xi_1}$$

$$\Sigma n = \frac{1}{2} N \int \sin \theta d\theta =$$

$$\frac{1}{2} N = J,$$

so erhält man die folgenden Werthe:

$$1') \left\{ \begin{array}{l} J''_x = \frac{1}{2} J \frac{x + \frac{\delta}{2}}{\xi_1} \\ J_x = \frac{1}{2} J \frac{\delta}{\xi_1} \\ J_x = \frac{1}{2} J \left\{ 1 - \frac{x - \frac{\delta}{2}}{\xi_1} \right\} \end{array} \right. \quad 2') \left\{ \begin{array}{l} J \\ J \\ J \end{array} \right.$$

Bildet man, in den entsprechenden Theilröhrenden Intensitäten hinzufügend, die

$$J''_x + J'_{-x}; \quad J''_x + J'$$

e Summe und
e Gleichung:

$$= \frac{\delta}{2},$$

vertheilung:

Spectralstreifen

$\lambda_i - \delta$ mit con

tzen sich zu be

1, in welchen d

nimmt, nämlich

$$= \frac{\lambda'}{\delta}.$$

man leicht aus

t:

aus einem mittl

constanten Inter

rei Streifen von

ntensitäten von

sehr kleinen S₁

twaigen Messun

weite β des Spec

n, um welche

re Intensität $\frac{1}{2}J$

Distanz ist von

icht zu übersehe

n so gröfser wi

kleiner δ gemac

n wird

$$\frac{\lambda_i}{\delta} \cdot u,$$

nen Werth in c

von Clausiu

$$3) \quad \beta = \frac{2 \cdot 485}{\sqrt{273}} \cdot \frac{\alpha \lambda_1}{c} \sqrt{\frac{T}{\varrho}}$$

Form der Funktion α kann für das Minimum der Abg und unter Zugrundelegung der Cauchy'schen Dispersionsformel, wie folgt, gefunden werden. Aus den gemessenen Winkelablenkungen für drei Wellenlängen ist es möglich ein dem gegebenen Prismen-System äquivalentes Prisma mit dem brechenden Winkel ε und den Dispersionsconstanten m, n anzugeben. Aus bekannten Formeln ersieht man dann leicht, daß α proportional seyn dem Ausdrucke:

$$\frac{2n \sin \frac{\varepsilon}{2}}{\lambda_1^2 \sqrt{1 - \left(m + n \frac{2}{\lambda_1^2}\right)^2 \sin^2 \frac{\varepsilon}{2}}}$$

folglich kann die für β gefundene Formel zweckmäßig eine andere ersetzt werden, indem man die Differenz der Wellenlängen sucht, welche den äußersten Spaltenbildern entsprechen, d. h. für ξ_1 schreibt:

$$\xi_1 = \alpha \frac{\Delta \lambda}{2}.$$

In dieser Weise wird aus 3) erhalten:

$$3') \quad \frac{\Delta \lambda}{\lambda_1} = \frac{2 \cdot 485}{c \sqrt{273}} \sqrt{\frac{T}{\varrho}}$$

Die letzte Gleichung spricht folgendes Gesetz aus:

Die Verhältnisse der Differenz der Wellenlängen, die den Grenzen des Spectralstreifens entsprechen, zur mittleren Wellenlänge dieses Streifens ist,

1) für ein und denselben Gas constant für alle Spectralstreifen und

2) für verschiedenen Gasen der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur direct, der Quadratwurzel aus der Dichte umgekehrt proportional.

3) Die Breite der Streifen, wie sie dem Auge im Spectroscop erscheint, wird mit der Brechbarkeit der Strahlen umgekehrt proportional und zwar etwas rascher als $\frac{1}{\lambda^2}$.

Die GröÙe $\Delta\lambda$ wird in allen Fällen sehr 1
findet man für Wasserstoff entsprechend dem Str
die folgenden Zahlen in Milliontel eines Millimete
darüber gesetzten Temperaturen:

$$\begin{array}{ccc} 0^\circ & 100^\circ & 2500^\circ \\ \Delta\lambda = 0,006, & \Delta\lambda = 0,012, & \Delta\lambda = 0,0 \end{array}$$

Für Sauerstoff werden diese Werthe 4 mal kleiner
geringer bei dichteren Gasen. Uebrigens ist fü
stoff der Werth von $\Delta\lambda$ bei 2500° noch immer n
größer als der von Zöllner mittelst seines F
spectroskopes erzielte wahrscheinliche Fehler aus
sungen.

3.

Ich will noch der Erscheinung bei Umkehr
Gasspectrums mit einigen Worten erwähnen. 1
von mehreren Seiten hervorgehoben wurde, kann
oben benutzten mechanischen Anschauung, die 1
in einem Gase kaum anders erklärt werden als
Annahme, daß die Gasmolectile von jenen sie
Wellen zum Mitschwingen angeregt werden, di
der möglichen Schwingungsdauer des Atomcomple
Schwingungsdauer besitzen. Hiedurch geht ein
lebendigen Kraft der Lichtbewegung verloren,
gleichzeitig wegen der großen Masse der ponderat
in dem Gase eine merkbare Temperaturerhöhung
könnte.

Hat nun das Molectil gegen den ankommende
zug eine Bewegung mit der Geschwindigkeit v , d
tung mit der von der Lichtquelle aus gezogenen
zur Wellenebene den Winkel θ einschließt, so v
Impulse, welche der Wellenlänge λ entsprechen
solchen Frequenz das Molectil treffen, als ob di
und das ankommende Licht die Wellenlänge

$$\frac{\lambda}{1 - \frac{v \cos \theta}{c}}$$

hätte. Diese muß aber λ , seyn, wenn das Mo

schwingen soll, woraus dann folgt, daß diejenigen Lichtstrahlen absorbiert werden können, denen die Wellenlänge

$$\lambda = \lambda_1 \left(1 - \frac{v \cos \theta}{c} \right)$$

zukommt. Es dürfte nicht ohne Interesse seyn hieraus zu bemerken, wie die Folgerung aus dem Kirchhoff'schen Satze über das Verhältniß zwischen Absorption und Emission, nämlich, daß bei derselben Temperatur ein Gas genau diejenigen Strahlen absorbire, die es aussendet, auch mit Rücksicht auf die Aenderung der Wellenlänge des ausgesendeten Lichtes durch die Bewegung der Molecüle, ihre volle Gültigkeit behält.

Nach diesen Bemerkungen bildet man sich leicht eine Vorstellung über das Aussehen der dunkeln Streifen bei Umkehrung eines Gasspectrums, indem man sieht, daß die Vertheilung der Dunkelheit eines Streifens und seine Breite genau dieselben Gesetze befolgen, wie sie oben für die hellen Streifen abgeleitet wurden.

Würde die Absorption des continuirlichen Spectrums eine vollständige seyn, so blieben an den dunkeln Streifen nur die unter *a*) und *b*) Art. 2 angegebenen Intensitäten übrig. Bei einem continuirlichen Spectrum von mittlerer Intensität würde dann die Dunkelheit beurtheilt werden nach dem Verhältnisse der den Streifen zukommenden Intensitäten, zu denen der anliegenden Partien des continuirlichen Spectrums. Letztere sind aber, wenn mit *I* die Intensität für $\delta = \alpha = 1$ bezeichnet wird:

$$I \frac{\delta}{\alpha},$$

daher werden die Verhältnisse, wenn:

$$\xi_1 > \frac{\delta}{2}, \quad \frac{1}{2} \frac{J}{I} \frac{c}{\lambda_1 u};$$

$$\xi_1 < \frac{\delta}{2}, \quad \frac{J}{I} \frac{\alpha}{\delta} + \left(1 - \frac{2\xi_1}{\delta} \right).$$

Im ersten Falle ist der Grad der Dunkelheit unabhängig von $\frac{\alpha}{\delta}$, und nimmt, wie man aus dem Werthe für *u* erreicht, in demselben Verhältniß zu, als β oder $\frac{\Delta \lambda}{\lambda_1}$ zunimmt.

egen ist der Grad der
n α und δ . Da das zu
an das Zunehmen der

hnlicher Verhältnisse in
en Spectralstreifen auf
en zu können. Unter
werden die Verhältnisse
m an der Stelle des be-
liegenden Partien, wenn

$$, \quad 1 + \frac{1}{2} \frac{J}{I} \frac{c}{\lambda, \mu};$$

$$\mu \cdot 2\xi, \quad 1 + \frac{1}{2\mu} \frac{J}{I} \frac{c}{\lambda, \mu}.$$

cke α nicht vorkommt
tsverhältnisse durch V
gesteigert werden kö-
ler Streifen bei grösser-
l zurückzuführen, erstl-
streifens, dann auf der
itsunterschiede bei ger-
mt als bei sehr grofse-
liche Nichtcontinuität d-
b sehr kleiner Partien
ser Dispersion schneller
nel, der ein continuirli-
er zweite Ausdruck hi-
auch mit α zunehmen
tungen bleiben im W-
h vorliegende Theorie d-
i gewifs ein solcher St-
ichte besteht.]

ption ist natürlich noc-
ecüle, welche ein Licht
on der Dichtigkeit und
t. Nach der hier geg-
h nur die Dunkelheit d-
t werden, die in obigen

it, die *Breite* des Streifens könnte keine Aen-
III

ultat ist vielleicht im Widerspruche mit eini-
gen über Absorption. Denn nach einigen
des Ausdruckes »verstärkte Absorption« will
dafs man der Dichtigkeit und der Dicke der
Gasschicht auch eine Vermehrung der Strei-
schreiben geneigt sey.

ir aber, bei ideellen Gasen wenigstens, keinen
Grund hiefür denken. Wollte man etwa auf
n Vorgang hinweisen, wie er bei tönenden
achtet wird, wonach diese auch durch Töne,
ton abweichen, wenn auch mit geringerer In-
tschwingen versetzt werden können und diese
sität bei gehöriger Dicke der Schicht merkbar
; so ist einzuwenden, dafs dieser Umstand
kommenen Erfüllung der Gränzbedingungen
Körpern seinen Grund hat, daher bei einem
ganz entfällt.

iterung der *dunkeln* wie der *hellen* Streifen
hi in denselben Umständen seinen Grund

4.

in erhaltenen Resultaten einige Bemerkungen
l nahe liegende Folgerungen ziehen.

sehen von der Mefsbarkeit der Streifenbreite
re blofse Vergleichung einige Aufschlüsse ge-
en sich in einem Gasspectrum naheliegende
differenten Breite, so würde dieses auf ein
verschieden dichten Gasen oder auf verschie-
che Zustände desselben Gases hinweisen. In
ng scheinen mir im Sauerstoffspectrum einer
n Röhre (ich kenne es leider aus Mangel an
r sehr unvollkommen) einige feine Linien im
lichtere Ozon hinzuweisen, dessen Gegenwart
elektrischen Entladungen wohl zu erwarten
das Auftreten neuer Linien durch intensiver

n derselben Molecule oder durch erklären sey, liefse sich ebenfalls die dieser Linien entscheiden.

erlaubt die Breite des Streifens Temperatur. Besonders an Hindernissen Mittel fehlen, müßte eine Interesse seyn. Es sind auch Versuche an den Wasserstofflinien, an denen sie wegen am ersten auffallen mußten und zwar von Lockyer bei (H_{β}), der vierten Wasserstofflinie (h) im Sonnen, von Huggins eine sehr bemerkbare (H_{β}) im Sirius-Spectrum u. s. f. und schliessen zwar aus ihren Verbreiterungen nur dem höheren Druck zugehören, es scheint mir jedoch nicht aus Versuchen das Gas bei höherem Druck bedeutend höhere Temperatur wählt hat.

Lockyer sind auch Verbreiterungslinien im Spectrum des Kernes beobachtet worden, die demnach auf der den Kern bildenden Gase und im Vergleich zu dem Theil der Linien, welchem die Fraunhofer'schen Linien entsprechen nicht dieser Umstand einen Anhaltspunkt in der Lage des Sonnenflecken-Kernes darbieten?

Streifenbreiten würden über Temperatur nur relative Beziehungen zu Tage kommen, es möglich aus ihnen wenigstens andere Größen abzuleiten. Diese hätten mit der Genauigkeit mit anderen Temperaturmessungen verglichen werden können, wo andere experimentelle Messungen oder die Objecte nicht zu Temperaturmessungen der Gase in Gefäß-

ler'schen Röhren, die Temperaturen der Gase bekannter Stoffe in der Sonnen- und Stern-Atmosphäre, Dampfdichten mancher schwer flüchtiger Körper, besonders bei nicht zu grossen Dichten der Gase, eine beiläufige Werthermittlung ermöglichen wären Messungen an den Streifen eines und desselben, z. B. an den Wasserstofflinien geeigneten mentellen Nachweis für die Richtigkeit der Gas-Theorie zu liefern, selbst wenn man sich die Temperatur beschränkte, da bei einer anderen angenommenen Ursache für die Verbreiterung kaum das oben gefundene Gesetz ebenfalls zu Entscheidender, aber auch wegen der Temperatur schwieriger, wäre freilich der Vergleich der Linienbreiten und desselben Streifens bei verschiedenen Temperaturen.

Bei den vorhandenen Spectroskopen von hoher Auflösungs-fähigkeit dürften aber derartige annäherungen namentlich wenn man das Beobachtungsfernrohr von Zöllner an seinem Reversionsspectroskop ersetzt und so das Princip der doppelten Reflexion nicht in das Bereich der Unmöglichkeit gelangt.

Uebrigens möge nicht vergessen werden, dass die erhaltenen Resultate streng nur für ideale Gase gelten, aber, namentlich bei zunehmendem Druck, wenn das Gas unterworfen wird, oder bei Dämpfen, eine Abweichung von diesem ideellen Zustande vorhanden ist, d. h. eine Weglänge, während welcher ein Molekül in der Richtung eines anderen verweilt, nicht mehr verschwindet gegen die mittlere Weglänge; werden noch grössere Veränderungen im Spectrum diesen Umständen, diesem Falle wäre zu erwägen, dass die Schwingungsdauer eines Atomcomplexes durch die gegenseitige Beeinflussung zweier Moleküle während eines nicht mehr kleinen Wegtheiles geändert werden, und zwar sowohl die grösseren als die kleineren Veränderungen auf einer Strecke als die kleineren. Es werden also periodische Störungen auftreten, deren Intensität im S

, je größer ihre Abweichung von
 des Gasmoleculs im ideellen Zu-
 d ein Spectralstreifen nach beiden
 des Aussehen erhalten und der be-
 hmdendem Druck um so mehr sich
 beobachtete Gas in seinem Verhal-
 -Lussac'schen Gesetze abweicht.
 ehr wohl mit den Wüllner'schen
 das Verwaschenwerden bei Sauer-
 viel niedrigeren Druckkräften ein-
 . Wie das schließliche Auftreten
 rums erklärt werden kann, wage
 nsprechen.

ünscht, die hier dargelegte Theorie
 tersuchung unterziehen zu können,
 manche Bemerkungen weggefallen,
 Da es mir leider wegen Mangel
 bunt ist, diese Arbeit zu unterneh-
 quenzen aus obiger Theorie doch
 , um sie einer Würdigung werth
 sie der Aufmerksamkeit der mit
 n versehenen Physikern empfehlen,
 ukten, in denen mir der Augen-
 t eine Berichtigung erfahren zu

).

**VII. Ueber die Modificationen des Schwefelsäure-Anhydrides;
von Carl Schultz-Sellack.**

vielfach sich widersprechenden älteren Angaben über Eigenschaften des Schwefelsäure-Anhydrides hat Marignac zusammengestellt und berichtigt¹⁾. Derselbe fand das Anhydrid des Schwefelsäure-Anhydrides in der That nicht anders, und nahm deshalb zwei Modificationen desselben an. Diese werden charakterisirt: 1) Das flüssige Schwefelsäure-Anhydrid siedet bei 46° und erstarrt bei 0° zu einer Masse, welche gleich nach dem Erstarren zum größten Theil schmilzt. 2) Das Anhydrid ist in längerem Aufbewahren nicht mehr schmelzbar, verflüchtigt sich erst bei 100° und verdichtet sich zu flüssigem An-

L. Buff²⁾ hat später für Schwefelsäure-Anhydrid angegeben: Siedepunkt 46° bis 47°, Erstarrungspunkt 25°, Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Rohr 29°,5, unter gewöhnlichem Luftdruck bedeutend höher; letztere Angabe ist wahrscheinlich, da in dem zugeschmolzenen Rohr durch Wärmespannung bei 29°,5 nur eine geringe Druckverminderung stattfindet.

Schwefelsäure Anhydrid, aus rauchender Schwefelsäure gewonnen und durch Destillation über eine Schicht von Phosphorsäure Anhydrid im zugeschmolzenen Glasgefäß vollständig, zeigt folgende Eigenschaften.

Entnimmt man das flüssige Anhydrid ab, so wird ein eingetauchtes Thermometer bei 16° stationär und die Flüssigkeit tritt in langen durchsichtigen Prismen; zuweilen läßt sich die Flüssigkeit bis nahe 0° abkühlen und erstarrt dann beim Abheben plötzlich, indem das Thermometer auf 16° steigt. Durchsichtige Prismen schmelzen bei derselben Tem-

¹⁾ chim. [3] XXXIX, 198.

²⁾ Chem. Pharm. Suppl. IV, 151.

peratur, und man erhält häufig wieder eine Flüssigkeit. Zuweilen aber bleiben in der Masse weisse Flocken zurück, welche sich zu feinen weissen Nadeln vergrössern, und nach ist die ganze Flüssigkeit in eine verfilzte weisse wandelt; das Thermometer ist während dieser Zeit *nicht stationär*. Dieselbe Umwandlung geschieht ger Zeit stets, wenn man das flüssige Anhydrid unter 25° aufbewahrt; bei 27° bleibt das flüssige Anhydrid unverändert, 1 Theil desselben sich bei niedrigerer Temperatur delt hatte, so schreitet die Umwandlung bei d ratur nicht weiter fort.

Erwärmt man die feste Masse, in eine Glas schmolzen, von allen Seiten gleichmässig, so bleibt bei 50° unverändert fest, bei höheren Temperaturen sie allmählig flüssig, um so schneller, je höher ratur ist, aber selbst wenn ein eingeschlossenes 80° zeigt, ist fortgesetztes Erhitzen nöthig. Da den des festen Anhydrides ist also keine S gewöhnlichen Sinne, so wenig wie die Bildung weissen Anhydrides aus dem flüssigen ein E gewöhnlichen Sinne, vielmehr eine moleculare anderer Art, welche innerhalb gewisser Temperatur vor sich geht. Die aus dem festen Anhydrid e sigkeit zeigt die Eigenschaften, welche oben für Anhydrid angegeben sind.

Das flüssige Schwefelsäure-Anhydrid erfährt eine ausserordentlich starke Ausdehnung; wenn Schwefelsäure-Anhydrid in einer cylindrischen R auf 100° erwärmt, so sieht man die Flüssigkeit mehr als $\frac{1}{2}$ sich vergrössern. Durch Beobachtung mit dem Anhydrid gefüllten Dilatometer fand lumen zwischen 25° und 45° von 1 auf 1,05 daraus berechnet sich der mittlere scheinbare coefficient für 1° zu 0,0027. Ein wenig kle

den von Buff¹⁾ angegebenen Bestimmungen abge-
den. Das Schwefelsäure-Anhydrid hat also von al-
ten Flüssigkeiten, unterhalb der Siedetemperatur,
den Ausdehnungscoefficienten, welcher *mehr als*
der von dem der Gase beträgt. Nur bei Tempera-
tur oberhalb ihres Siedepunktes zeigt flüssige Koh-
len- und andere Flüssigkeiten einen so großen Aus-
dehnungscoefficienten.

Flüssige Schwefelsäure-Anhydrid siedet unter 760^{mm}
Druck bei 46°; bei 20° beträgt sein Dampfdruck
1^{mm} Quecksilber. Das vollständig in den festen
Zustand umgewandelte Anhydrid zeigt, in das Vacuum ge-
bracht, eine wahrnehmbare Dampfspannung, es bildet in-
dem allmählich Dampf. Zerbricht man ein mit dem
Anhydrid gefülltes Kugelfläßchen in einem luftleeren zu-
gefügten Glasgefäß, so findet man bei 20° nach 8 Ta-

gen Dampfspannung von 30 bis 40^{mm} Quecksilber.
Bei niedriger Temperatur ist die Dampfspannung reichlicher;
wenn diesen Dampf abkühlt, so erhält man das flüssige
Anhydrid. Wenn man deshalb festes Anhydrid, welches in
dem eingeschlossen ist, erwärmt, während ein Theil
dieses kalt bleibt, so verdichten sich an diesen Stellen
gebildeten Dämpfe zu einer Flüssigkeit und man
kann auf diese Weise schon bei 30° eine scheinbare Schmel-
zung des festen Anhydrides beobachten.

Wenn man größere Mengen des festen Anhydrides in den
flüssigen Zustand übergehen, so zeigen dieselben noch nach
Aufbewahren, im Vacuum sogleich eine beträchtliche
Dampfspannung; man kann daraus schließen, daß die
Umwandlung in den festen Zustand erst nach langer Zeit
vollständig ist.

Der Dampf sowohl des flüssigen als des festgewordenen
Anhydrides zeigt die normale Dichte; dieselbe wurde 2,74
gefunden (berechnet SO_2 2,76). Um die Dampf-
spannung des festen Anhydrides zu bestimmen, wurde in einer

luftleeren Glaskugel, an welche ein meterlanges, 4^{mm} weites Glasrohr angeschmolzen war, ein Kügelchen der Substanz zerbrochen; wenn sich nach längerer Zeit Dampf gebildet hatte, wurde die Spannung desselben nach Oeffnung des Rohres unter Quecksilber gemessen, das Rohr nahe der Kugel abgeschnitten und die Menge des Dampfes in der Kugel durch Zersetzen mit Wasser und Fällung als schwefelsaures Baryum bestimmt.

Man kann hiernach zwei Zustände des Schwefelsäure-Anhydrides charakterisiren:

1) *α -Schwefelsäure-Anhydrid*, erstarrt bei $+16^{\circ}$ in langen farblosen Prismen, welche bei derselben Temperatur schmelzen, siedet bei 46° .

2) *β -Schwefelsäure-Anhydrid*, entsteht bei Temperaturen unter 25° aus dem ersten, bildet außerordentlich feine weiße Nadeln; es bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr allmählig Dämpfe, welche die Beschaffenheit des Dampfes der ersten Modification haben; es wird bei Temperaturen über 50° allmählig flüssig und wieder in die erste Modification übergeführt.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse beider Modificationen sind sehr verschieden. Flüssiges Schwefelsäure-Anhydrid ist mit Schwefelsäurehydrat in jedem Verhältniß mischbar. Enthält die Mischung auf 10 Th. Anhydrid 1 bis 2 Th. Säure, so scheidet sich daraus allmählig *β -Anhydrid* aus; enthält die Mischung mehr Säure, so giebt sie selbst bei starker Abkühlung keine feste Ausscheidung; steigt die Säuremenge bis auf 5 Th. gegen 10 Th. Anhydrid, so können aus der Mischung Krystalle von Doppelschwefelsäure erhalten werden. Das *β -Anhydrid* löst sich in Schwefelsäure außerordentlich langsam auf.

Mit Schwefligsäureanhydrid ist flüssiges Schwefelsäure-Anhydrid ebenfalls in jedem Verhältniß mischbar; ist Schwefligsäure-Anhydrid im Ueberschuß, so erhält man auch bei starker Abkühlung keine feste Ausscheidung; aus einer Mischung gleicher Theile setzt sich beim Abkühlen *β -Anhydrid*

welches schon bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder überwiegt die Menge des Schwefelsäure-Anhydrides, so ein Theil der Mischung auch bei gewöhnlicher Temperatur fest. Eine chemische Verbindung beider Anhydride, wie H. Rose¹⁾ vermuthete, scheint nicht zu bestehen; man kann man auf eine starke Anziehung zwischen beiden aus der Erhöhung des Siedepunktes. Eine Mischung aus gleichen Theilen beider Anhydride siedet bei Zinnchlorid, Sn Cl_4 , welches mit Schweflige Säure-Anhydrid ebenfalls mischbar ist, erhöht den Siedepunkt nur um -5° ; aber auch durch Beimischung von Aether wird der Siedepunkt der schwefligen Säure bedeutend er-

Schwefelkohlenstoff ist bei 30° mit flüssigem Schwefel-Anhydrid vollkommen mischbar, bei niedrigeren Temperaturen ist die Mischbarkeit beschränkt; bei 15° nimmt der Flüssigkeiten nur etwa $\frac{1}{4}$ von der anderen auf. Eine Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure-Anhydrid und Schwefelkohlenstoff siedet bei 34° . Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure-Anhydrid wirken chemisch auf einander ein, besonders bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelhydrat; nach einiger Zeit scheidet sich aus der Mischung eine braune zähflüssige Masse ab.

Man könnte geneigt seyn, das β -Schwefelsäure-Anhydrid polymere Modification aufzufassen, da eine Anzahl anderer Verbindungen ähnliche Umwandlungen ihrer physikalischen Eigenschaften unter Verdichtung des Moleculs zeigen.

Die Cyanursäure, welcher nach der Zusammensetzung ihrer Salze das dreifache Moleculargewicht der Säure zuzuschreiben ist, entsteht innerhalb gewisser Temperaturen aus dieser, und bildet in hoher Temperatur leicht Dämpfe von Cyansäure²⁾. Ebenso können die Chlor- und Bromsubstitute des Aethylens, in

¹⁾ *Ann. Bd. 39. 173.*

²⁾ *Ann. Bd. 39. 173. Dumas & Hautefeuille, Compt. rend. 67. 1845.*

ehen, aus welchem sie nur durch Ver-
den normalen Zustand zurückgeführt
über 1869.

***Klangfiguren durch Luftvibrationen
erzeugt; von F. Melde.***

Im dritten Bandes dieser Annalen 1869
ertheilt einige Mittheilungen über Schwin-
kungen gemacht, die mich zu folgenden
Anmerkungen.

Die Klangfiguren, welche Hr. Vieth
bekannt, indem bereits im Jahre 1831
erandekommen erwähnt und auch Einiges
Zustandekommens mittheilt. Um sich
davon zu überzeugen, lese man die betreffenden Stellen
Faraday's, die unter dem Titel »Ueber
die Klasse akustischer Figuren, und über
die Gruppen von Theilchen auf schwin-
denden Flächen annehmen« auch in diese Anna-
len XXVI, S. 193) übergegangen ist, näm-
lich 30, 31 und 62.

Die Klangfiguren, die gebildet werden,
auf einer Platte: Metall- oder Glasscheibe
ruhend, eine ruhende von einer gewissen
Entfernung mehr in damit paralleler Lage von
ihm genähert wird, und im einen Fall auf
der anderen Fall auf die ruhende Platte
mit feinem Besten Korkfeilicht gestreut wird,
ergibt die Aehnlichkeit mit den Klangfiguren,
wie Hr. Prof. Kundt in diesen Annalen
7, S. 456) bekannt machte, deren Zu-

standekommen aber unter anderen Bedingungen erfolgt. Die Kundt'schen Klangfiguren betrachte ich meinerseits, und ich glaube auch Hr. Kundt, als durch Longitudinalschwingungen einer Luftplatte erzeugt, die durch kräftige Stöße von einem Punkte aus erregt werden. Die betreffende Luftplatte liegt hierbei zwischen zwei parallelen Flächen, die an der Bewegung selbst keinen Antheil nehmen, weder an den ursprünglich erregten Longitudinalstößen des Glasstabs, noch an den mit diesen nun auftretenden Luftreibrationen. Wenigstens würde man, falls etwa solche Erzitterungen der abgränzenden Wände stattfinden sollten, diese auf irgend eine Weise wegschaffen können. Also eine schwingende Platte ist bei den Kundt'schen Figuren nicht nöthig, und mit Rücksicht hierauf sind diese Klangfiguren von den Chladni'schen Figuren meines Erachtens völlig unabhängig und ihrem Charakter nach auch keineswegs die Analoga der Chladni'schen Figuren für Luft. Denn die Chladni'schen Figuren kommen vorzugsweise durch Transversalbewegungen der Scheibe zu Stande, während die Kundt'schen lediglich durch Longitudinalbewegungen der Luftmasse gebildet werden, und Transversalbewegungen im Sinne wie bei einer festen Scheibe mit freien Oberflächen bei einer Luftmasse nicht möglich sind.

2. Diejenigen Klangfiguren bei festen Scheiben und Membranen, welche den Kundt'schen entsprechen, kennt man noch nicht in genügender Vollständigkeit. Es müßte nämlich ein Mittel erfunden werden: eine Scheibe von einem beliebigen Punkte aus gleichmäfsig nach allen Richtungen hin in *longitudinale* Erschütterungen zu setzen, ebenso wie von dem stoßenden Glasstab aus diese Wellen sich in die Luftmasse verbreiten. Beschränkt man sich auf eine Erregungsstelle, die am Rande der Scheibe liegt, so läßt sich allerdings durch einen Glasstab, den man, in der Ebene der Scheibe gelegen, ankittet, eine Longitudinalerregung der Scheibe ermöglichen, und wird man eine Reihe von Klangfiguren hierbei erhalten; aber selbst diese sind noch nicht näher untersucht, geschweige solche, die erhalten würden,

wenn es gelänge, von einem anderen Orte der Scheibe solche Longitudinalwellen gleichmäßig ringsherum zu senden.

Also diese Kundt'schen Figuren haben zunächst den eigentlichen Chladni'schen nicht zu schaffen. Formen brauchen deshalb mit keiner Form einer, welche etwa eine der, die Luft abgränzenden, festen Wände, im Zusammenhange zu stehen.

Ganz anders ist es mit den Faraday'schen. Die Figuren kommen dadurch zu Stande, daß eine Scheibe einer bestimmten Weise transversal schwingt und verschiedene Centren aus die darüber oder darunter liegende Luftplatte in Erschütterungen setzt, wobei die Luft einestheils mit der schwingenden Scheibe gewisser Biegungen erleidet und andernteils jedenfalls auch Longitudinalschwingungen oder Strömungen zwischen den Wänden annimmt. Die Figuren, die dadurch erzeugt werden, hängen sich ihrer allgemeinen Form nach aufs Engste mit der der Scheibe zukommende Schwingungsart an, und wenn ein anderer Ton der Scheibe entlockt wird, setzt sich eine neue Schwingungsfigur der Luft auch ebenfalls demselben Töne entsprechend um.

Die Bildung der Kundt'schen Figuren erfolgt dadurch, daß sich ein eigentümliches Rippensystem um gewisse Punkte lagert, die als einfache und doppelte Kanten bezeichnet worden sind. Die Faraday'schen Curvenfiguren kommen dadurch zu Stande, daß das Rippensystem umgekehrt schließlich die Stellen einnimmt, die der Sand bei der Chladni'schen Figur auf der schwingenden Scheibe besetzt. Auch in diesem Umstande ist vielleicht eine Verschiedenheit im Wesen der beiden Figuren erkannt worden. Doch werden genauere Untersuchungen über diesen Gegenstand erst abzuwarten sein, es ist trotz dem Mitgetheilten denkbar, daß beiden Figuren eine gemeinsame Ursache zu Grunde liegt, in einem Falle aus secundären Gründen außerdem noch Anderes hervorruft.

Ich will nun im Folgenden noch einige Mittheilungen über die Methoden machen, die man anwenden kann Faraday'schen oder die Kundt'schen Klangfiguren zu erzeugen. Abgesehen also von der Methode Faraday's und der Vieth'schen gelingen dieselben schön, wenn die Scheibe, welche schwingen soll, mit einem Stäbchen versieht und dieses mit nassen Fingern an-

Stellt man die Scheibe hierbei vorher auf einige und streut Sand darauf, so wird man die eine oder Chladni'sche Klangfigur angezeigt bekommen; ordnet nach ihr die Finger sorgfältiger, so wird die Figur

Ohne sie zu verrücken, klebt man jetzt unter die an einigen passenden Stellen kleine gleich dicke Stücken mit Wachskitt auf, setzt die Scheibe auf eine Ebene worauf vorher das Korkfeilicht gebracht worden streicht erstere an. Man wird dann die betreffende Faraday'sche Figur unter der Chladni'schen haben und beide mit einander vergleichen. Diese Methode giebt ebenso leicht, die schwingende Scheibe, mit Korkfeilicht zu unterst zu nehmen, wodurch allerdings gleichzeitig darüber die Chladni'sche hervorgerufen

kann. Diese beiden Versuche müssen demnächst verglichen werden, indem sie mir nicht genau dieselben Erscheinungen darzubieten scheinen, wie man auch von einem erwarten kann. Denn im ersten Fall liegt das Licht auf einer ruhenden, im letzteren auf einer schwingenden Scheibe. Von der Stelle, die man dem Fuß des Stäbchens giebt, hängt natürlich die zu erwartende Figur ab, und muß noch erwähnt werden, daß auf diese Weise nicht gerade die höheren Töne einer Scheibe gebracht werden können. Will man solche Schwingungen sehen, so muß man größere Glasplatten nehmen, derselben Tonlage mehr Abtheilungen bilden wie kleinere.

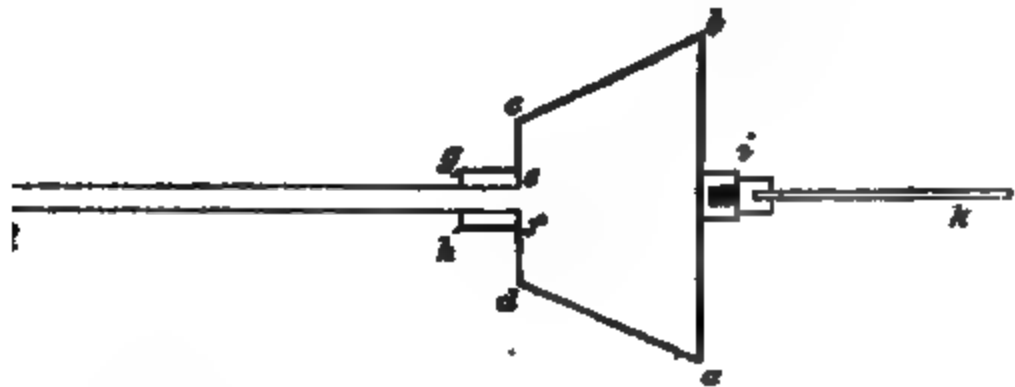
Diejenige Manier, welche mir bisher die schönsten Figuren lieferte, besteht in Folgendem. Man kittet einen Stab oder eine Glasröhre in der Mitte senkrecht auf

eine Glasscheibe (meine war quadratisch und über einen Quadratfuß groß) und erzeuge den tiefsten Longitudinalton der Röhre, indem man sie etwa in der Mitte mit der linken Hand festhält und mit der rechten durch ein nasses Läppchen in Vibration setzt. Bekommt man hierbei einen klaren anhaltenden Ton, so ist die Sache gut, wo nicht, so breche man nach und nach kleine Stücke von der Röhre ab und probire immer, ob sie mit der Scheibe zusammen einen nach und nach besseren Ton gebe. Sobald dieser nun erreicht ist, wird man durch auf die Scheibe gestreuten Sand bekanntermassen eine schöne Chladni'sche Klangfigur erhalten. Man läßt nun diese ungestört, klebt wiederum Filzstückchen unten an, setzt die Scheibe mit dem Stab auf eine Unterlage, am besten eine zweite Scheibe, und streicht die Glasröhre wieder an. Im Moment wird man dann eine tadellose Faraday'sche Klangfigur erhalten, vorausgesetzt, daß vorher auf die untere Scheibe Korkfeilicht gestreut worden war. Das Aufkitten der Glasröhre oder des Glasstabes auf die Scheibe geschieht am besten so, daß man erst einen Korkstopfen mit einem dem Stabe entsprechenden Loche durchbohrt, dann erst den Kork mit Kitt (Mischung von Wachs und Colophonium) aufkittet, erkalten läßt, dann das Loch mit heißem Kitt vollgiefst, hierin das etwas erwärmte eine Ende des Stabes setzt, und durch eine vorher schon passend aufgestellte Korkzange in verticaler Lage erhält bis der Kitt völlig erhärtet ist.

Diese Methode kann meines Erachtens ein Mittel abgeben, um zu beweisen, daß die Kundt'schen Figuren andere sind wie die Faraday'schen. Zu dem Ende verschaffe man sich die von Hrn. Kundt angegebene einfache Einrichtung, um die Luftplatten in Vibration zu bringen. Man wähle bei ihr genau dieselbe GröÙe der Scheiben wie bei der von mir eben beschriebenen Manier; man regulire ferner die Länge des stoßenden Longitudinalstabs bei dem Kundt'schen Apparate so, daß er genau denselben Longitudinalton giebt wie der meinige; man setze ferner die Scheiben in gleichen Abstand von einander und führe beide

neben einander aus, so wird man erkennen, ob
 tenen Figuren dieselben sind oder nicht. Im letz-
 lle begreift man, daß derselbe Ton in Verbindung
 r schwingenden Platte etwas Anderes liefert als ohne

Eine dritte Methode, Lufträume in Bewegung zu
 habe ich in folgender Einrichtung kennen gelernt.
 nende Figur zeigt in *abcd* einen abgestumpften



n Weißblech, der an seiner schmalen Basis *cd* sich
 einen Cylinder *efgh* fortsetzt, so, daß in diesen
 röhre *R* mit ihrem einen Ende eingekittet oder
 as mittelst eines Korks festgemacht werden kann.
 lechkörper mit der Röhre bildet ein System, das
 i das Glasstäbchen *k* angekittet und mit nassen
 gerieben wird, ins Tönen geräth, und ein Ton auf-
 sen Höhe abhängt einmal von dem Blechkörper, so-
 n der eingekitteten Röhre, und dann jedenfalls auch
 Medium, welches den Raum der Röhre und des
 pers ausfüllt, d. h. der Ton wird wesentlich modi-
 enn man statt Luft sich als ausfüllenden Körper
 dächte.

Dimensionen meines Apparats setze ich biefer.
 e *ab*, also der Durchmesser der großen Basis war
 im. lang, desgleichen *cd* gleich 62^{mm}, ferner die
 = *bc* = 86^{mm}; *ef* = *gh* = 24^{mm}, ebenso *eg* = *fh* = 24^{mm}.
 ere Durchmesser der Röhre betrug bei einer Länge
 von 158 Centim., 14^{mm}, 3. Das Streichstäbchen

war bei *i* eingekittet oder vielmehr eingeschraubt, indem sein unteres Ende eine kleine Schraubenspindel trug, die in die Mutter *i* eingeschraubt werden konnte.

Streut man nun in die Röhre Korkfeilicht und streicht das Stäbchen, so wird man sofort gewahren, wie jenes Rippensystem zum Vorschein kommt, das Hr. Kundt erhielt als er mittelst eines longitudinal schwingenden Stabs das eine Ende der Luftsäule erschütterte, d. h. es werden sich Wellenlängen abgegränzt zeigen und außerdem jene kleinen linearen Abgränzungen, die Hr. Kundt in diesen Annalen Bd. 127, S. 497 beschrieben und deren Erklärungsweise bis jetzt noch nicht genügend gegeben werden konnte. Selbstverständlich hat man es hier mit viel tieferen Tönen zu thun, als wenn man die Luft durch einen longitudinal tönenden Glasstab in Erschütterung setzt. Die Wellen sind in Folge dessen viel länger, die Zahl der Riefen auf einer Welle viel gröfser. Man kann den ganzen Apparat in der Hand halten und mit Leichtigkeit ihn hier und da vorzeigen. Führt man in das andere Ende der Röhre einen verstellbaren Stempel ein, so läfst sich der Einflufs der Länge der Luftsäule auf die Bildung der Knotenlinien studiren; kurz es wird diese Methode sich nicht unfruchtbar erweisen bei der Verfolgung der hieher gehörenden und zum Theil noch zu lösenden Fragen.

Obne Zweifel wird man das ganze System leicht so einrichten können, dafs man statt Luft ein anderes Gas berücksichtigen kann: aber statt der Gase überhaupt wird man auch Flüssigkeiten einfüllen können. Ein Versuch, wobei Wasser eingefüllt und Sand in die Röhre gebracht worden war, lieferte zwar bis jetzt kein rechtes Resultat; aber man lasse ein kleines Luftbläschen eintreten und man wird an ihm eigenthümliche Bewegungen nach gewissen Stellen hin beobachten, falls man die Tonerregung in folgender Weise erzielt. Man schraube das kleine Streichstäbchen, um es vor einem Zerschlagen zu bewahren, ab, und streiche statt seiner energisch die Glasröhre mit einem nassen Lappen an. Sie wird vielleicht nicht sehr entschieden tönen, aber man

sofort an dem Ton, daß es nicht ihr Longitudinalton, sondern der Ton des ganzen Systems ist; sobald er eintritt, kann man das Luftbläschen wandern sehen. Auch in dem Fall, wenn Luft im Systeme ist und man Korkfeilicht in die Röhre hat, kann man diese anstatt des Konus zunächst öffnen bringen, dadurch daß man durch energisches Schütteln an ihr das ganze System in Bewegung setzt.

Den eigenthümlichen Blechkonus mit seinem Streichen kann man nun auch benutzen um eine Luftplatte herzustellen. Zu dem Ende nahm ich zwei runde Elektrisirmaschinenscheiben und kittete in die Mitte die in einem der Systeme entsprechenden Abstand paarweise unteren durch kleine Filzstückchen aufgesetzt war, den Blechkonus mit dem eben bezeichneten Kite fest. Solange Zeit lang der Ton des Konus erhalten, und dann die obere Scheibe abgehoben wurde, zeigten sich die Curven im Korkfeilicht, natürlich ein concentrisches System, falls die Centren der Scheiben zusammenfielen. Als man auf die obere Platte aufgestreut wurde, bewegte sich dieselbe ebenfalls, zum Beweise, daß nicht allein die Luft erregt wurde. Es fragte sich daher: waren diese Systeme durch Longitudinalschwingungen der Luft erzeugt, oder auch die Schwingungen der oberen Platte hierbei zu rechnen, d. h. sind es rein die Kundt'schen Figuren oder die Faraday'schen oder etwa ein Mittelding? Ich kann gegenwärtig keine genügende Antwort hierauf geben, bin jedoch in Kurzem in der Lage zu seyn, über diesen Stand Näheres mittheilen zu können.

Noch möchte ich erwähnen, daß man die unter Abgeschilderte Manier auch benutzen kann, um zwei Systeme unter einander zum Tönen zu bringen und so gewissen *Interferenzfiguren* zu erzeugen. Man spanne zwei Glasscheiben in paralleler Lage, wie es Kundt in seiner eben erwähnten Arbeit angiebt, in einem Drahtstock, wie er zur Erzeugung der Chladni'schen Figuren fast in Jedermanns Hand ist, versehen aber jedes System mit einem Streichstäbchen. Hat man vorher auf die unterste

Platte Korkfeilicht gebracht und kittet die Stäbchen so auf, daß jede Scheibe z. B. den Ton giebt mit dem Eckenkreuz als Klangfigur, so kann man die eine um die andere um 45° drehen und dann beide anstreichen. Man wird dann sehen, wie hierbei die eine Bewegung des Feilichts modificirt wird, falls die andere Scheibe mittönt. Die Scheiben wird man leicht so herrichten können, daß sie genau gleiche Töne geben und wird durch Uebung es auch dahin zu bringen wissen, daß die beiden Töne möglichst gleich stark sind.

Marburg den 9. Februar 1870.

**IX. *Beobachtungen an der Flamme eines Argand'schen Gasbrenners dessen Zugglas beseitigt ist;*
von E. Reusch.**

Der Argand'sche Gasbrenner, an welchem die folgenden Beobachtungen gemacht sind, besteht aus einem Porcellanrohr, in dessen obere Ringfläche 32 Löcher im Kreis gebohrt sind. Der Brenner ist 50^{mm} hoch, hat 14^{mm} inneren, 24^{mm} äußeren Durchmesser und erhält das Gas durch ein seitliches Rohr, so daß der untere Theil des inneren Hohlcyllinders mit dem Daumen verschlossen werden kann. Das Zugglas ist nicht aufgesetzt.

1. Bei reichlichem Gaszufluß entsteht im Innern der Flamme in kleiner Höhe über dem Brenner ein eigenthümliches wandelbares und deßwegen schwer zu beschreibendes wulstförmiges Wirbelgebilde, das einige Aehnlichkeit hat mit den bekannten Ringen von Phosphorwasserstoffgas oder Tabakrauch. Ein Strom glühenden, in unvollständiger Verbrennung begriffenen Leuchtgases scheint sich in der inneren Wölbung der Flamme mit der von unten zuströmenden Luft spiralförmig zu verflechten. Der obere Theil des Wul-

stes ist dunkelroth und trüb; der untere v Umständen scheint das Wirbelgebilde gan und zeigt dann die Spiralen in deutlichster mindertem Gaszufluss vibriert aber das Gebi Tempo, in welchem die Flamme flackert. lentheile wirbeln blitzähnlich im Innern be

Durch Annäherung des Fingers an die wird das Gebilde gewöhnlich ungleichmäßi zieht sich weiterhin in die innere Höhlung verschwindet. Bei stetiger Reduction des schwindet der Wirbel ebenfalls, indem er tenden Obertheil der inneren Flamme ver bei weiterer Gasreduction nach oben öffne Geräusch der Flamme und dem jeweiligen bels scheint ein Zusammenhang zu bestehe

2. Stellt man die Flamme mit Hülfe de lich nieder und verschließt dann die untere Secunden mit dem Daumen, so erfolgt nac Fingers eine kleine Detonation. Während scheint sich durch Wirbel oder Diffusion e menge von Gas und Luft zu bilden, das verbrennt. Hat man die Oeffnung zu kurz sen, so findet die kleine Detonation nicht

3. Die Flamme werde nun höher ge Oeffnung wieder einige Zeit verschlossen u ger subtil zurückgezogen; gleich darauf fin Reduction der Leuchtkraft statt, und wei Gaszufluss stetig reducirt, so sieht man in thümliche subjective Farbenerscheinungen über die Fläche der pulsirenden Flamme hialaufen, als auch die Flamme selber mit säumen eingefasst erscheint. — Wird der eine gewisse Gränze reducirt, so endigt di einer kleinen Detonation.

Die Bedeutung des Zugglases besteht Tbeile auch darin, dass die Flamme durch Strom in die Axe des Bohrs gleichsam hinc

ohne das Zugglas findet unausbleiblich jenes, den Augen so verderbliche Flackern und Pulsiren statt. Die Ursache dieser Periodicität liegt aber wohl darin, daß die Bildung eines explosiven Gemenges von Gas und Luft, und dessen plötzliche Verbrennung, in einem durch die Form und Dimensionen des Brenners, sowie durch den Gasdruck bestimmten Tempo sich rasch folgen und daß jede elementare Detonation eine vorübergehende Rückwirkung auf den Gaszufluß ausübt. Das Tempo der Pulsationen der Flamme kann übrigens durch die Gegenwart einer Luftmasse von gegebener Schwingungszeit mitbedingt werden. An dem von mir in diesen Annalen 1866 Bd. 127, S. 168 besprochenen Bunsenbrenner zur Intonation großer Rohre habe ich sehr häufig bemerkt, daß der aus dem Rohr genommene Brenner mit demselben Tone, den das Rohr gab, zu summen fortfuhr.

Tübingen 1. März 1870.

X. Ueber einen verbesserten elektrischen Lichtregulator; von G. Mos,

Sekretär d. physikal. Vereins in Arnheim.

Jeder, der optische Experimente einem größeren Publicum zu zeigen hat, wird erfahren haben, daß dieselben am meisten nützen, wenn man sie durch Projection allen Anwesenden gleichzeitig zur Anschauung bringen kann. Ein guter Projectionsapparat, mit leicht und bequem zu regulirender starker Beleuchtung, dürfte daher für jedes physikalisches Cabinet ein fast unentbehrliches Erforderniß seyn.

Da die meisten physikalischen Vorträge wohl am Abend gehalten werden, und auch am Tage nur selten auf volles Sonnenlicht zu rechnen ist, so muß man meistens zu künstlichem Lichte seine Zuflucht nehmen. Unter diesem verdient das elektrische Licht, weil es das stärkste ist, den Vorzug, sobald man es mit Bequemlichkeit nur so zu reguliren ver-

es constant und ganz auf der nämlichen Stelle

wiederholten ungenügenden Versuchen mit oft hoch-
en elektrischen Lichtregulatoren im physikalischen
erselbst, legte ich selber endlich Hand ans Werk,
so glücklich, nach verschiedenen Veränderungen
esserungen einen Apparat herzustellen, der allen
ingen, entsprach. Da gewiss Mancher ebenfalls den
hat, einen sicher arbeitenden elektrischen Lichtre-
it zweckmäßiger Laterne, um daran die Projectionen
zu befestigen, benutzen zu können, so hoffe ich,
Beschreibung meiner Vorrichtung von Nutzen seyn

sieht den Apparat in Fig. 16 Taf. II abgebildet.
Strom tritt von der Batterie mittelst einer schweren
raube unten in denselben ein, geht durch einen
eiter nach oben zum runden Stück 1 und von da
en leicht beweglichen Kupferstreifen 2 zur ober-
lenklemme.

- Strom tritt ebenfalls unten in den Apparat, durch
Drahtrolle *a*, geht zum isolirten Stück 2 und den
Kupferblechstreifen *y* nach der unteren Kohlen-

iese Weise ist für eine sichere Leitung nach den
en Kohlenspitzen gesorgt und zugleich einer oft
leitenden Verbindung mit den übrigen Theilen
e vorgebeugt.

Kohlenelektroden selbst sind mittelst der isolirten
und 4 sehr leicht auf und ab zu schieben. Der
b wird durch eine Schnur getragen, welche über
ie Rolle nach unten läuft, dort, bei 5, den unteren
t, und endlich an einer Scheibe, von welcher *b*
ren Knopf vorstellt, befestigt ist.

die Scheibe gedreht, so bewegen sich *beide* Koh-
auf- oder abwärts, je nach Richtung der Drehung,
man das Licht beim Beginn des Experimentirens

das Licht auf die gewünschte Stelle, z. B. auf den Brennpunkt einer Linse, bringt.

An dem oberen Stabe befindet sich ein Gewicht *c*. Dieses treibt die beiden durch die Schnur verbundenen Kohlenspitzen stets gegeneinander, und zwar, veranlaßt durch die Einrichtung bei 5, die $+$ -Spitze doppelt so schnell wie die $-$ -Spitze.

Sobald aber die Kohlenspitzen einander berühren, beginnt ein *an* dem unteren Stabe und *in* der Drahtrolle hängender Eisenkern zu wirken, indem er in die Rolle gezogen wird und dadurch die Kohlenspitzen wieder trennt.

Durch die vereinte Wirkung des Gewichts und des Eisenkerns entsteht ein Gleichgewichtszustand, welcher die Kohlenspitzen in einem Abstand von einander hält, der willkürlich ist und sich durch die Masse des bei *c* aufgelegten Gewichtes, das dazu aus mehreren Scheiben gefertigt ist, beliebig ändern läßt.

So weit würde es, damit das Licht stets auf der nämlichen Stelle bleibe, nothwendig, daß von der $+$ -Spitze doppelt so viel fortbrennte als von der $-$ -Spitze. Die Erfahrung hat aber gelehrt, daß das wirkliche Verhältniß etwas anders ist und sich auch je nach der Kohlensorte ändern kann. Um also zum richtigen Maafsstab in der gegenseitigen Annäherung der Spitzen zu gelangen, ist die Schnur bei den zwei, in der Abbildung wenig sichtbaren, auf der nämlichen Axe befestigten Scheibchen 7 durchschnitten. Das von unten kommende Ende ist an dem *einen*, und das nach oben gehende Ende an dem *anderen* Scheibchen befestigt, während der Durchmesser des letzteren durch eine sinnreiche Vorrichtung von ineinander greifenden kegelförmigen Stücken vergrößert oder verkleinert werden kann, womit natürlich ein rascherer oder langsamerer Gang der oberen Kohlenspitze verbunden ist.

Die in unserer physikalischen Gesellschaft angestellten Proben zeigten, daß die so angefertigte Lampe bei oberflächlich gleichartigen Kohlenspitzen ein solch stillstehendes Licht gab, daß dasselbe in einer halben Stunde kaum um

meter seine Stelle änderte, so daß die unbedeutende Abweichung leicht durch eine kleine Drehung der Scheibe corrigirt werden konnte.

Man verlangte aber, daß der Apparat so vollkommen sein sollte, wie er jetzt ist, und daß diese Endregulirung, welche durch die vollkommene Gleichartigkeit der Kohle nöthig wird, in der Laterne geschehe.

Es wurde ein eiserner, den ganzen Regulator umfassender Lampenkasten verfertigt, welcher auf einem zwischen zwei beweglichen Bügel ruht. Die untere Stange des Regulators ist in dem Fuß der Laterne, hat dort eine kleine Rinne, in der die Kohle mit derselben auf einem bogenförmigen Keil ruht. Dieser Keil kann nun außerhalb der Laterne auf die einwirkende Stange unter den den Regulator tragenden Bügel geschoben werden, wodurch der ganze Regulator und somit auch die Kohle sich hebt und senkt.

Die Endregulirung, die einzige, bei welcher die Feinregulirung nöthig ist, ist so leicht und praktisch, daß sie allgemein empfohlen ist. Durchaus nothwendig ist sie aber auch, wenn sie auch durch eine Drehung des Knopfes der Laterne geschehen kann.

Oben dem Regulator liegende Scheibe *d* wird bei der Regulirung gebraucht, sie dient zur Auffangung abspringender glühender Kohlenstücke, während *f* die strahlende Wärme abhält. Die Laterne ist oben und unten so durchbrochen, daß die Luftströmung und somit eine Fortführung der störenden Wärme stattfinden kann, ohne daß der Lichtverschluß durchbrochen wird.

In der Laterne sitzt natürlich eine Hülse, welche die Kohle in Parallelstellen der Lichtstrahlen enthält, und an welcher auch auswärts alle Projections-Apparate zu befestigen sind.

Der metallene Reflector ist so vorgerichtet, daß die gewünschte Richtung gestellt werden kann.

Der ganze Regulator ist in der mechanischen und optischen Werkstatt des Hrn. B. Holsboer angefertigt, und so billig, daß er sich für jedes physikalische Kabinett eignen läßt.

**XI. Ueber den Einfluss tönender Schwingungen
auf den Magnetismus des Eisens;
von Dr. E. Warburg.**

(Aus d. Monatsberichten d. Akad. December 1869.)

Matteucci¹⁾ und später Villari²⁾ haben die Veränderungen untersucht, welche das magnetische Moment eines Eisen- oder Stahlstabes erleidet, wenn derselbe durch eine Zugkraft verlängert wird. Die zahlreichen Versuche Villari's beweisen, daß der Magnetismus eines Eisendrahtes, der sich in einer Magnetisirungsspirale befindet, wenn ein stabiler, durch Erschütterungen nicht mehr veränderlicher magnetischer Zustand des Drahtes eingetreten ist, durch Ausdehnungen und Zusammenziehungen des Drahtes in entgegengesetztem Sinne verändert wird.

Nach den herrschenden Ansichten über die Natur des Magnetismus ist es wahrscheinlich, daß die Aenderungen der Länge und des magnetischen Momentes sehr nahe gleichzeitig erfolgen. Ist dieses richtig, so müssen, wenn Ausdehnungen und Zusammenziehungen hinter einander in sehr kurzen Zeitintervallen vor sich gehen, die Aenderungen des Magnetismus in gleicher Weise eintreten.

Ein Eisenstab von 1890^{mm} Länge, welcher die longitudinalen Schwingungen des Grundtones vollführt, macht in der Secunde ungefähr 1300 ganze Schwingungen. Es geschieht folglich in den Knotenpunkten des Stabes in $\frac{1}{1300}$ Secunde der Uebergang von der größten Verdichtung zu der größten Verdünnung.

Ich habe nun in der That gefunden, daß, wenn nur das Eisen hinreichend weich ist, auch in diesem Falle, trotz der Kleinheit der Elongationen und trotz der Schnelligkeit der Schwingungen mit den periodischen Dichtigkeitswechseln

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* 1. 58, p. 416, 1858.

2) *Pogg. Ann.* Bd. 126, S. 87. *Monatsber. d. Berl. Akad.* 1865, S. 380.

sehr merkliche Oscillationen des magnetischen Momentes verbunden sind.

Eine Aenderung des Magnetismus wird am leichtesten durch die von ihr erzeugten Inductionsströme nachgewiesen. Wenn aber hinter einander gleiche und entgegengesetzte Aenderungen des Magnetismus stattfinden, so werden alternirende Inductionsströme erzeugt, welche mit gewöhnlichen Galvanometern nicht wahrgenommen werden können. Solche alternirende Ströme können indess nach W. Weber durch das Elektrodynamometer nachgewiesen werden, welches gegen die Richtung der Ströme, die dasselbe durchfließen, indifferent ist. W. Weber¹⁾ hat bereits das genannte, von ihm erfundene Instrument benutzt, um die alternirenden Inductionsströme nachzuweisen, welche durch die *periodischen Bewegungen* der freien Enden eines transversaltönenden magnetischen Stahlstabes in einer Inductionsspirale erzeugt werden. Ich habe mich desselben Instrumentes bedient, um die Inductionsströme nachzuweisen, welche durch die *periodischen Aenderungen* des magnetischen Momentes im Knotenpunkte eines longitudinal tönenden, von einer Magnetisirungsspirale umgebenen Eisendrahtes in einer Inductionsspirale erzeugt werden.

Ein, 1890^{mm} langer Eisendraht von der käuflichen Sorte ward in der Mitte fest eingeklemmt, so daß derselbe, mit einem harzigen Lederlappen angerieben, den longitudinalen Grundton von etwa 1300 Schwingungen in der Secunde erklingen ließ, bei welchem sich in der Mitte ein Knoten bildet. Die eine Hälfte des Drahtes war fast ganz von einer Magnetisirungsspirale umgeben, auf der andern Hälfte befand sich am Knoten eine kurze Inductionsspirale aus feinem Kupferdraht, während der Rest dieser Hälfte frei blieb, um das Anreiben des Drahtes zu gestatten. Die kurze Inductionsspirale ward in den Schließungskreis eines Spiegeldynamometers eingeschaltet, und die Bewegungen des Spiegels mittelst Scale und Fernrohr beobachtet. Der magnetisirende Strom ward durch zwei Bunsen'sche Elemente gelie-

1) Elektrodynam. Maafsbestimm. I, §. 16.

fert. Als der Stab anhaltend kräftig angerieben ward, erhielt man am Dynamometer einen Ausschlag von 30 bis 50 Scalentheilen. Wenn die Inductionsspirale auf das freie Ende des Drahtes geschoben ward, welches auf Seiten der Magnetisirungsspirale lag und von dieser noch frei gelassen ward, so erhielt man gar keinen Ausschlag am Dynamometer. Es ist daraus zu schliessen, daß die Inductionsströme in dem ersten Fall nicht durch das Hin- und Hergleiten der magnetischen Eisentheilehen erzeugt wurden, welches Hin- und Hergleiten an der Mitte, nämlich am Knöten, in geringster Stärke, an den freien Enden, den Bäuchen, hingegen in größter Stärke stattfindet, sondern durch Aenderungen des Magnetismus durch die abwechselnden Verdichtungen und Verdünnungen, welche an den Knöten am größten, in den freien Enden hingegen Null sind.

Als das Dynamometer durch ein Galvanometer ersetzt ward, zeigte die Nadel des letzteren beim Tönen des Drahtes keinen Ausschlag, sondern nur unregelmäßige Bewegungen. Diese rührten von den mit dem Anreiben unvermeidlich verbundenen Schwankungen des magnetischen Eisendrahtes her; denn jene Wirkungen fanden in gleicher Weise statt, wenn solche Schwankungen des Drahtes ohne Ton hervorgebracht wurden. Es ist daraus zu schliessen, daß die Wirkung auf das Dynamometer abwechselnd entgegengesetzt gerichteten Inductionsströmen von gleicher Stärke zuzuschreiben ist, welche abwechselnd entgegengesetzte, gleiche Aenderungen des Magnetismus anzeigen.

Von andern käuflichen Eisendrähten ähnlicher Dimensionen, wie die des bisher benutzten Drahtes, zeigten zwei beim Tönen die beschriebenen Erscheinungen gar nicht; einer dieselben äußerst schwach. Diese Eisendrähte wurden nun in der Mitte, wo sich beim Grundton ein Knoten bildet, ausgeglüht und der Versuch wiederholt. Es zeigten jetzt alle drei Eisendrähte die in Rede stehenden Erscheinungen und zwar zwei dieselben so stark, daß ein Ausschlag von 2 bis 300 Scalentheilen am Dynamometer erhalten ward; der zu den ersten Versuchen benutzte Eisendraht gab, in Knoten

ebenfalls ausgeglüht, bei anhaltendem kräftigem Anreiben einen Ausschlag von 5 bis 600 Scalentheilen. Ein Stahldraht hingegen zeigte auch nach starkem Ausglühen die erwähnten Erscheinungen nicht. Entsprechend diesen Resultaten giebt schon Matteucci an, daß das magnetische Moment weicher Eisendrähte durch das Ziehen stärker verändert wird, als das der harten.

Zur Beurtheilung der Stärke des erhaltenen Effects diene die Angabe, daß beispielsweise in einem Versuch beim Oeffnen der Magnetisirungsspirale, also durch das Verschwinden beinahe des ganzen Magnetismus des Eisens, in der Inductionsspirale ein Strom inducirt ward, der nur einen Ausschlag von drei Scalentheilen am Dynamometer hervorbrachte, während die Wirkung der durch anhaltendes Tönen in der Inductionsspirale erhaltenen Ströme sich so weit im Dynamometer summirte, daß die Bifilarrolle um einen 460 Scalentheilen entsprechenden Bogen ausschlug.

Eine Verstärkung des Magnetismus der weichen Drähte, sey es durch Vermehrung der stromerzeugenden Elemente, sey es durch Anwendung mehrerer Magnetisirungsspiralen, gab durchaus keine entsprechende Verstärkung der magnetischen Oscillationen beim Tönen. Entsprechend hatte in Villari's Versuchen eine Verstärkung des magnetisirenden Stromes nicht immer und nur bei gewissen Dimensionen der Drähte eine stärkere Aenderung des magnetischen Momentes durch das Ziehen zur Folge.

Als anstatt zweier Elemente nur eins angewandt wurde, erhielt man schwächere Wirkungen; aber selbst als der magnetisirende Strom geöffnet ward, genügte der remanente Magnetismus des weichen Drahtes, um, wenn der Stab zum Tönen gebracht wurde, einen Ausschlag von 50 bis 60 Scalentheilen am Dynamometer hervorzubringen.

Bedeutend schwächere Oscillationen des magnetischen Momentes wurden in einem Knoten des ersten Obertones des Stabes von 2600 Schwingungen pro Secunde vom Dynamometer angezeigt.

XII. *Resultate einer Arbeit über das Absorptionsspectrum des Joddampfs; von Robert Thalén.*

[Die ausführliche Abhandlung ist in den *Kongl. Svenska Vetensk. Acad. Handl. f.* 1869 erschienen. Da wir außer Stande sind, dieselbe, hauptsächlich der Kupfertafeln wegen, deren sie drei in großem Format enthält, vollständig aufzunehmen, so begnügen wir uns mit dem Auszug, den der Hr. Verf. seiner Arbeit in französischer Sprache vorangeschickt hat. P.]

Durch meine Untersuchungen über die Absorption des Joddampfs bin ich zu folgenden Resultaten gelangt¹⁾.

1. Die dunklen Streifen im Absorptionsspectrum des Jod dehnen sich nicht auf die ganze Länge des sichtbaren Spectrums aus, sondern nur auf die zwischen den grünen und rothen Theilen gelegene Hälfte.

2. Wenn die Absorption auf ihr Maximum gelangt ist, d. h. wenn der absorbirte Theil des Spectrums fast nur einen einzigen continuirlichen Streifen bildet, *hält sich noch der violette Theil ohne die geringste Veränderung*; von diesem rührt die dem Joddampf eigene violette Farbe her.

3. Die successiven Streifen bilden nicht eine einzige Reihe, sondern *mehre*, mit einander untermengte, was sich sehr genau an den periodischen Veränderungen, welche die Intensität der Streifen darbietet, erkennen läßt.

4. Die zu einer gegebenen Reihe gehörigen Streifen sind nicht *aequidistant*, sondern ihre gegenseitigen Abstände wachsen fortwährend mit den Wellenlängen, obgleich diesen nicht proportional.

1) Zu diesen Untersuchungen dienten immer sechs Flintglasprismen von 60°. Das angewandte Spectroskop ist übrigens dasjenige, welches ich benutzt habe, sowohl beim Zeichnen des violetten Theils zwischen G und H des Sonnenspectrums (*On the Fraunhofer-lines, together with a diagram of the violet part of the solar spectrum, by A. J. Ångström and R. Thalén; — K. Vet. Acad. Handl. 1865*) als auch bei Bestimmung der Wellenlängen der Metall-Linien (*Mém. sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques, par R. Thalén; Nova Acta Soc. sc. Ups. Vol. VI, 1868*).

5. Jeder Streif lässt sich auflösen in mehrere sehr feine Linien unter sich mehr oder weniger regelmäßige Linien.

XIII. *Physikalische Notizen;* von J. Müller.

I.

Um die Zeit, welche diese Annalen habe ich eine Methode bestimmt mittelst des Vibrationschronoskops die Zeit zu welcher vergeht zwischen der Entstehung eines Schalles und einer in Folge der Wahrnehmung desselben beobachteten und ausgeführten Bewegung. Für einen jungen Mann, den ich mit M bezeichnen will, hatte ich damals die Zeitintervalle zu 0,145 Secunden bestimmt.

Um diese Versuche mit zweien meiner Freunde wiederholt. Die Anzahl der Stimmgabelschwingungen zwischen den beiden Marken liegen, ergeben die Versuche für Stud. G. folgende Werthe

11,7	11,5
11,1	11,5
11,0	12,0
11,5	13,0
11,6	12,5
13,0	11,6
Summa 68,9	Summa 72,1
also 11,75 Stimmgabelschwingungen. Für Hrn. G. dagegen ergab sich	

11,1	9,5
10,5	10,5
10,5	10,6
10,7	10,1
11,7	11,7
Summa 54,5	Summa 52,4

Im Mittel also 10,69 Stimmgabelschwingungen. Für G. betrug also das fragliche Zeitintervall 0,183 Secunden, für K. dagegen 0,165 Secunden, während es bei M 0,145 Secunden betragen hatte.

II.

Während der letzten Frostperiode liefs ich durch einen meiner Zuhörer Versuche zur Bestimmung des *Reibungscoëfficienten von Eisen auf Eis* anstellen. Der junge Mann hielt auf seinen Schlittschuhen (neuerer Construction mit glatter Bahn) stehend eine *Federwaage* in den Händen; an derselben war eine starke Schnur befestigt, mittelst welcher ihn ein zweiter Schlittschuhläufer auf dem Eise fortzog. Beim Beginn der Bewegung zeigte die Federwaage eine Zugkraft von 10 bis 12 Pfund, während des Laufes aber schwankt sie nur zwischen 2 und 4 Pfund. Da der junge Mann 125 Pfund wog, so beträgt demnach der fragliche Reibungscoëfficient beim Beginn der Bewegung 8 bis 9 Proc. der Last, während der Bewegung aber nur 1,6 bis 3,2 Proc.

Freiburg im Januar 1870.

XIV. *Ueber die Minimalablenkung des Lichtstrahls bei symmetrisch aufgestellten Prismen; von Dr. R. Most.*

Der Anschaulichkeit wegen möchte sich folgender Beweis für die Minimalablenkung des Lichtstrahls im Prisma oder allgemeiner bei symmetrisch aufgestellten Prismen empfehlen, zumal manche analytischen Beweise nicht streng oder nicht einfach genug erscheinen ¹⁾. — Das Maximum oder Minimum ist daran zu erkennen, daß es den Zwischenzustand zwischen zwei nahliegenden gleichen Zuständen bildet; so

1) Pogg. Ann. Bd. 131, S. 473.

das Minimum der Höhe im Thalgrunde zwischen zwei
 en Höhen der seitwärts aufsteigenden Wände, das
 mum der Höhe in der Bergkuppe zwischen zwei glei-
 Höhen des Bergabhanges. Um nun zu erkennen, daß
 symmetrische Strahl $ABCD$ (Fig. 12 Taf. II) diesen Au-
 rungen des Zwischenzustandes zwischen zwei gleichen
 nklungen $A_1BC_1D_1$ und $A_2BC_2D_2$ entspricht, achte man
 af, daß offenbar jeder Strahl, wie z. B. $A_2BC_2D_2$ pa-
 mit sich, etwa nach B_2 , verschoben werden kann, ohne
 die Ablenkung verändert wird; nun denke man sich
 beiden mit Indices bezeichneten Strahlen so weit paral-
 erschoben, daß sie durch die Mitte E von BC (Fig. 13
 II) gehen, so erkennt man aus der vollständigen Sym-
 e, daß die Ablenkung im Strahle $A_1B_1C_1D_1$ dieselbe
 ie im Strahle $A_2B_2C_2D_2$, daß also der Strahl $ABCD$

Zwischenzustand bildet, also ein Maximum oder Mi-
 m der Ablenkung darstellt. Um sich nun davon zu
 zeugen, daß ein Minimum vorliegt, braucht man nur zu
 n, daß die Ablenkung desto stärker wird, je weiter
 der einfallende Strahl von dem Einfallslotth entfernt;
 vergleiche den Strahl $ABCD$ (Fig. 14 Taf. II) mit einem
 le $A_1B_1C_1D_1$, für welchen EB_1 ebenso weit wie EB
 der Richtung des Einfallslotthes EF absteht; dann ist
 t und B_1 die Ablenkung dieselbe; da dann aber EC_1
 r als EC von der Richtung des Einfallslotthes EG ab-
 so ist die Ablenkung bei C_1 stärker als bei C , also
 $ABCD$ ein Minimum der Ablenkung dar.

echt man nun zu symmetrisch aufgestellten Prismen
 so hat man nur nöthig, aus der Fig. 12 Taf. II noch
 Gesetz zu entnehmen, daß Strahlen, welche im Prisma
 ie Winkel mit der Mittellinie bilden, d. h. mit der Li-
 welche den Winkel des Prisma halbt, gleiche Ablen-
 haben, daß aber Strahlen, welche größere Winkel
 r bilden, eine kleinere Ablenkung erleiden; das Erste
 aus der parallelen Verschiebung, das Zweite daraus,
 offenbar kein weiteres Minimum vorhanden ist, daß
 mit der Entfernung vom Minimum der Ablenkung ein

Wachsen derselben stattfinden muß. Der Einfachheit wegen denke man sich (Fig. 15 Taf. II) fünf Prismen mit den Spitzen zusammengelegt, so daß die brechenden Flächen zu beiden Seiten gleiche Neigungen mit der Axe AB der Symmetrie haben; dann folgt zunächst aus der parallelen Verschiebung wie oben bei einem Prisma, daß der symmetrische Strahl CD ein Maximum oder Minimum darstellt. Um nun zu zeigen, daß ein Minimum vorliegt, lege man durch B einen zweiten Strahl EF , der auf der rechten Seite BF dieselbe Ablenkung hat wie BD , so muß BF nach der Spitze A hin liegen, denn läge BF auf der andern Seite von BD , so müßte nach den bei BE sogleich in Anwendung kommenden Gründen nothwendigerweise BF eine stärkere Ablenkung als BD haben. Da nun BF von BD aus nach A hin liegt, so muß BE in Bezug auf BC von A abgewendet liegen; die Theile des Strahles BE müssen also in den verschiedenen Prismen mit den Mittellinien derselben kleinere Winkel bilden als die entsprechenden Theile des Strahles BC , folglich muß die Ablenkung in BE größer seyn als in BC , d. h. in CD findet die Minimalablenkung statt.

XV. Ueber den chemischen Zusammensatz einer Bactrischen Münze.

Hr. Walter Flight hat kürzlich der *Numismatischen Gesellschaft* in London eine interessante Mittheilung gemacht über eine vom General Cunningham erhaltene bactrische Münze aus dem zweiten Jahrhundert vor Christus. Dieselbe wiegt 5,266 Grm., hat eine etwas elliptische Gestalt, deren größerer Durchmesser 15 Millim. beträgt, und ist in der Mitte dicker als am Umfang. Sie ist stark angefressen und stellenweis mit einem grünen Ueberzug bekleidet. Auf der einen Seite erkennt man einen Kopf und auf der anderen

hr eleganten Dreifufs mit dem Namen *EYΘYΛH*

Probe davon, im Laboratorium des Britischen Museums untersucht, ergab folgende Bestandtheile

Kupfer	77,585
Nickel	20,038
Kobalt	0,544
Eisen	1,048
Zinn	0,038
Silber	Spur
Schwefel	0,090
	<u>99,343.</u>

bactrische Münze hat demnach fast die Zusammensetzung der belgischen Fünf- und Zehncentimenstücke, die 75 Kupfer und 25 Nickel enthalten sollen, und der früheren Analyse des Hrn. P. Dewilde¹⁾ wirklich Kupfer und 25,55 Nickel enthalten.

er erhielt Hr. F. noch zwei andere bactrische Münzen, eine aus der Zeit des Euthydemos und die andere des Agathokles, die sich ähnlich zusammengesetzt sind, aber kein Silber enthielten.

Fl. glaubt, daß diese Münzen aus einem Kupfer, und Eisen enthaltenden Schwefelkies bereitet worden, nach einem ähnlichen Proceß wie der zu Kleveken angewandte.

I. Die schwachen Funken betreffend; von P. Riefs.

In die Darstellung dieser merkwürdigen Funken an-
man als die Keime der bis dahin allein bekannten
elektrischen Funken betrachten kann, habe ich nur
essentlichen Theil des dazu benutzten Apparats, die
de la Soc. chim. de Paris 1862.

beiden Leydener Flaschen, genau beschrieben, die Einrichtung aber der Holtz'schen Maschine nicht näher bezeichnet (Annalen Bd. 137, S. 452). Ich hatte die Funken an einer Maschine ältester Construction entdeckt, und sie an drei Maschinen verschiedener neuer Einrichtung gesehen, die in Verkaufslokalen ausgestellt waren. Die Leichtigkeit, mit der die Funken erhalten werden, ist indess nicht unabhängig von der benutzten Maschine.

Die neueste Elektrophormaschine, die ich vor Kurzem beschrieben habe (Akad. Monatsber. 1870, S. 3) giebt die Erscheinung viel leichter als es bis dahin vorgekommen ist, und liefert lange Reihen schwacher Funken ohne besondere Vorsicht beim Drehen der Scheibe. Diese Maschine benutzt nur die auf beiden Flächen der gedrehten Scheibe befindlichen Elektricitäten, ist also weit weniger ergiebig, als die alte Maschine, und diess ist der gewünschten Erscheinung günstig. Den Flaschen muß Elektricität in kleinen Portionen zugeführt werden, damit nicht der Punkt überschritten werde, an welchem sie sich mit schwachen Funken entladen. Das kann aber auch an der alten bekannten Maschine erreicht werden, deren zwei Papierkuchen dicht an den Ausschnitten der ruhenden Scheibe befestigt sind, welchen zwei mit den Elektroden verbundene Metallkämme gegenüberstehen. Man hat nur, von diesen Kämmen um einen Quadranten entfernt, zwei Metallkämme (überzählige Conductoren) diametral vor der gedrehten Scheibe anzubringen, die Elektroden zu schließen und die Flaschen an den überzähligen Conductoren zu laden.

Diess ist auf die leichteste Weise auszuführen. Man verschiebe die ruhende Scheibe so weit, daß die Papierkuchen den hinzugesetzten Kämmen gegenüberstehen, verbinde diese Kämmen durch einen Metalldraht mit einander und lade die Flaschen an den Elektroden der Maschine, die durch die Verschiebung der ruhenden Scheibe überzählige Conductoren geworden sind. Als ich bei dieser Einrichtung, mit 8,8 Linien breiten Kugeln an den Enden der Conductoren, dem negativen Conductor die größte Länge gegeben und

die nöthige Entfernung der beiden Kugeln gefunden hatte (20 $\frac{1}{2}$ Linien), erhielt ich in 10 Minuten etwa 1500 schwache Funken, ehe ein starker Funke erschien. — Nach längerer Thätigkeit der Maschine, wobei lange starke Funken gewonnen wurden, kam es vor, daß die schwachen Funken ausblieben, ohne daß eine andere Lichterscheinung dafür eintrat. Es rührte dies daher, daß die Elektricität der ruhenden Scheibe, die auf die überzähligen Conductoren mit entgegengesetzter Art erregend wirkt, wie die Elektricität der gedrehten Scheibe, stärker geworden war als gewöhnlich. Die beiden Kuchen wurden durch gleichzeitige Berührung mit einer Lahnsehnur entladen, einem derselben die entgegengesetzte Elektricität von der gegeben, die er besessen hatte, und die Maschine wieder in Thätigkeit gesetzt. Nach kurzer Zeit des Drehens erschienen die schwachen Funken wie früher, nachdem dem jetzt negativen Conductor die größte Länge gegeben war.

XVII. *Ungewöhnlicher Schneefall.*

Hr. Ch. Naudin berichtet in den *Compt. rend. T. LXX*, p. 214 über einen ungewöhnlichen Schneefall, welcher sich im Januar dieses Jahrs unter 42° 32' N. Br. zu Collioure, im *Dép. Pyrénées-Orientales*, an der Küste des Mittelländischen Meeres ereignete.

Nach einer langen Reihe schöner Tage, während welcher das tägliche Temperaturmaximum zwischen 11 und 17° C. schwankte, ward es allmählich kälter. Am 17 Jan. betrug das Maximum noch 14°,5, am 18. sank es auf 8°,2, am 19. auf 6° und den 20. auf 4°,5, am anderen Morgen um 7 Uhr betrug das Minimum Null. Dabei war die Luft sehr ruhig und der Himmel bedeckt.

Am 21. Januar gegen 5 Uhr Morgens, als die Temperatur der Luft — 0°,8 C., begann der Schnee, er fiel in feinen

und dichten Flocken, getrieben von einem etwas lebhaften Nordwind, der sie in allen Richtungen herumwirbeln liefs. So hielt er an, ohne eine Minute Unterbrechung, den ganzen 21., die ganze Nacht vom 21. auf den 22., dann den ganzen 22., um erst am 23. zwischen 1 und 5 Uhr Morgens aufzuhören, dauerte also ohne aussetzen oder nachzulassen wenigstens vier und vierzig Stunden. Während dieser ganzen Zeit stand das Thermometer fast auf Null, nur einige Zehntelgrade darüber oder darunter. Am 23. heiterte der Himmel sich wieder auf, der Wind drehte sich von N. nach NW, und die Temperatur stieg ein wenig; um 7 Uhr Morgens stand das Thermometer auf $+1^{\circ}$ C., Mittags auf 4° und 5 Uhr Abends auf 0° , um gegen 8 Uhr auf $2^{\circ},2$ zu steigen, Schwankungen, die den geringeren oder gröfseren Bedeckungen des Himmels entsprachen.

Die Menge des während dieser 44 Stunden gefallenen Schnees überstieg Alles, dessen sich Leute von mittleren Alters erinnerten; nur einige Greise sagten, dafs sich im J. 1804 oder 1805 ein ähnlicher Schneefall zugetragen habe. Begreiflich mufste in einem so hügeligen Lande wie dieser Theil von Roussillou die Höhe des gefallenen Schnees sehr ungleich seyn. In der Nähe meines Hauses, im Garten, dicht an der Landstrafse, erreichte sie 0,94 bis 0,96 Meter. In einem tiefer gelegenen Theil des Gartens, der von der 2 Meter hohen Umfassungsmauer begränzt wird, mochte die Schneedecke, aus der Ferne beurtheilt, denn man konnte nicht weit in sie eindringen, nicht unter 1,5 Meter betragen. Im Grunde der Thale von Collioure und in der Stadt selbst hatte sie an verschiedenen Punkten eine Dicke von 1,5 bis 2 Meter. Ohne Uebertreibung läfst sich die mittlere Höhe des auf das ganze Land gefallenen Schnees auf 0,8 Meter veranschlagen. Der Schaden der durch diesen Schneefall an den Oelbäumen, an den Orangen- und Citronenbäumen angerichtet wurde, ist sehr beträchtlich. Merkwürdigerweise haben aber die Palmen wenig dadurch gelitten.

XVIII. Complicirte Pendelschwingungen; aus einem Briefe des Hrn. Prof. Emsmann.

Stettin 8. Dec. 1869.

— Aus dem mir vorgestern zugegangenen 22. Jahrgange der *Fortschritte der Physik* ersah ich, daß am 1. Nov. 1867 Hr. Dr. Dumas in der physikal. Gesellschaft zu Berlin einen Vortrag gehalten hat: Ueber die Bewegung von Pendeln mit beweglichen unter sich fest verbundenen Aufhängepunkten. Diese Phänomene haben mich auch beschäftigt, da ich durch Zufall, als ich in der Classe an einem beweglichen Gasarme ein Fadenpendel aufgehängt hatte und beide gleichzeitig nach entgegengesetzter Seite schwingen liefs, Interferenzen beobachtete. Ich habe an dem Gestell der Fallmaschine ganz oben auf der Platte, welche das Rad trägt, einen Träger für das Pendel anbringen lassen, welcher mittelst des bekannten oben aufgesetzten Hammers die Pendelschläge hörbar macht. Am unteren Ende der Pendelstange ist ein Haken eingeschraubt und daran hängt an ganz dünnem Drahte eine Bleikugel, die über 1 Pfund wiegt. Lasse ich beide Pendel nach entgegengesetzten Richtungen schwingen, so macht das Schlagwerk auf dem Ohre den interferirenden Gang bemerkbar. Ob. Hr. Dr. Dumas, den ich nicht kenne, auch diese Einrichtung getroffen habe, weifs ich nicht; ich erlaube mir dieselbe zu erwähnen, weil dadurch der Versuch besonders zu Vorlesungen geeignet wird. Die Theorie dieser Bewegungen ist mit ungemeinen Schwierigkeiten verbunden, da man grofse Schwingungen braucht. —

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXIX.

**I. Ueber das Holtz'sche Rotationsphänomen;
von J. C. Poggendorff.**

(Aus d. Monatsberichten d. Akad. November 1869.)

Im J. 1867 veröffentlichte ich ein Paar kurzer Notizen, in welchen ich ein vereinfachtes Verfahren zur Hervorbringung eines wenige Monate früher von Hrn. Holtz entdeckten elektrischen Rotationsphänomens beschrieb. Ich bediente mich dabei einer seiner Elektrisirmaschinen erster Art, aus welcher ich die ruhende Scheibe entfernt hatte. Seitdem habe ich mir einen eigends auf das Studium dieses Phänomens eingerichteten Apparat anfertigen lassen, um dasselbe, was bisher noch nicht geschehen ist, in seinen einzelnen Phasen eingehender zu untersuchen. Es schien mir dies keine überflüssige Arbeit zu seyn; denn wenn auch dieses Phänomen lediglich durch die bekannten elektrischen Attraktionen und Repulsionen hervorgerufen wird, so weicht es doch durch die Art und Weise, wie bei ihm diese Anziehungen und Abstossungen zur Wirksamkeit gelangen, wesentlich von allen bisher dargestellten elektrischen Rotationen ab, und dabei sind die Vorgänge nicht nur ungemein mannigfaltig, sondern auch zum Theil so verwickelt und räthselhaft, daß ich offen bekennen muß, selbst nach einer zweijährigen Beschäftigung mit demselben nicht im Stande zu seyn, über jeden einzelnen Punkt genügende Rechenschaft zu geben.

Der erwähnte Apparat hat die Gröfse einer gewöhnlichen Holtz'schen Elektrisirmaschine. Er ist darauf berechnet, eine Scheibe von Glas oder Ebonit (Kamm-Masse) mit

Leichtigkeit in einer Verticalebene rotiren zu lassen. Die horizontale Axe derselben ruht mittelst Stahlzapfen von 1,5 Lin. Dicke auf V-förmigen Pfannen aus Rothguss. Das Gestell, welches diese Pfannen trägt, ist auf beiden Seiten mit einem Kreuz aus Ebonitstäben versehen, die an den Enden konisch durchbohrt sind, um metallene Spitzenkämme aufzunehmen. Es können demnach vier derartige Kämme gegen jede Seite der Scheibe gerichtet werden, zwei an den verticalen Armen der Kreuze, und zwei an den horizontalen. An ihren Stielen haben diese Kämme Einbohrungen und Schrauben, um die Drähte aufzunehmen und zu befestigen, welche sie entweder unter sich oder mit der Elektrisirmaschine verbinden sollen.

Außerdem ist dem Apparat ein verticaler, verschiebbarer Rahmen beigegeben, um mittelst desselben Platten verschiedener Art neben der Scheibe aufstellen zu können, entweder auf der einen oder auf der andern oder auch auf beiden Seiten, und zwar in verschiedenen Abständen. Der Rahmen ist dazu mit Nuthen versehen, in welche die Platten eingeschoben werden können.

Die zur Rotation bestimmten Scheiben, möglichst gut aequilibrirt, hielten 15 Zoll im Durchmesser. Glasscheiben wurden von verschiedener Dicke angewandt, gefirnist und ungefirnist, belegt und nicht belegt. Vom Ebonit wurde nur eine Scheibe benutzt, da es sich in jeder Beziehung wie Glas verhielt.

Ohne Zweifel würde der Apparat bedeutend an Beweglichkeit gewonnen haben, wenn ich die Scheibe an einer verticalen Axe auf Spitzen hätte rotiren lassen, wobei auch ihre Aequilibrirung weniger nothwendig gewesen wäre. Allein ich würde den Vortheil verloren haben, beide Seiten der Scheibe mit gleicher Leichtigkeit untersuchen zu können, und darum wählte ich die senkrechte Stellung. Ueberdies ist die Kraft, welche hier in Betracht kommt, groß genug, um die Scheibe in sehr lebhafte Rotation zu versetzen, selbst wenn die Zapfen ihrer horizontalen Axe 3,5 Lin. dick sind und in runden Pfannen laufen.

Die zahlreichen Elemente des beschriebenen Apparats gestatten begreiflich eine noch ungleich größere Zahl von Combinationen, und lassen somit alle Umstände erforschen, unter welchen eine Rotation erfolgt oder nicht, unter welchen sie nur in einer bestimmten Richtung stattfindet und in der entgegengesetzten ausbleibt, unter welchen sie eines anfänglichen Impulses bedarf oder trotz der Reibung an der Axe freiwillig beginnt ¹⁾).

Nur die genaue Kenntniss aller dieser Particularitäten kann der Hoffnung Raum geben, daß es dereinst gelingen werde, von dem interessanten Bewegungsphänomen eine vollständige Theorie aufzustellen, zu welcher ich für jetzt nur Material zu liefern vermag.

L

Die einfachste Gebrauchsweise des Apparats besteht darin, daß man der Scheibe auf der einen Seite zwei Spitzenkämme diametral bis auf ein Paar Linien nahestellt, und ihr mittelst dieser Kämme Elektricität zuführt, am Besten aus einer Holtz'schen Maschine. Ertheilt man dann der Scheibe einen kleinen Impuls, entweder in der einen oder andern Richtung, so fährt sie fort in dieser Richtung zu rotiren, und steigert ihre Geschwindigkeit in kurzer Zeit bis zu dem Grade, daß sie 80 bis 100 Umgänge in der Minute macht, unter günstigen Umständen (bei Trockenheit der Luft, Reinheit der Scheibe, usw.) wohl noch mehr.

Ich beobachtete dies sowohl an einer gefirnissten Scheibe von dünnem Fensterglase, die mit ihrer Axe $2\frac{1}{2}$ Pfd. wog und für gewöhnlich angewandt wurde, als auch an einer ungefirnissten dicken Scheibe Spiegelglas, deren Gewicht mit dem der Axe $4\frac{1}{2}$ Pfd. betrug.

1) In dem ideellen Fall, daß an der Axe keine Reibung stattfände und die Mittellinie derselben genau durch den Schwerpunkt der Scheibe ginge, würde die Rotation begreiflich allemal eine freiwillige werden, wenn die Elektricität entweder nur in *einer* Richtung wirkte, oder in der einen stärker als in der andern.

Von diesem ideellen Fall kann hier natürlich nicht die Rede seyn.

Die beiden Kämme brauchen übrigens nicht nothwendig eine diametrale Stellung zu haben. Es genügt schon ein quadrantaler Abstand, nur ist dann die Rotationsgeschwindigkeit geringer.

Statt zwei Kämme kann man auch deren vier an einer Seite der Scheibe anbringen, zwei am verticalen, und zwei am horizontalen Stabe des Kreuzes. Sie müssen jedoch so unter sich und mit der Maschine verbunden werden, daß die an einem und demselben Stabe befestigten gleiche Elektrizität ausströmen, sie also, im Kreise herum gezählt, abwechselnd positiv und negativ sind. Dann erhält man, nach einem Impuls, eine Rotation in beiden Richtungen, deren Geschwindigkeit wo nicht größer, doch wenigstens eben so groß ist, als die bereits genannte. Hat man aber die Verbindung so gemacht, daß auf zwei positive Kämme zwei negative folgen, so ist die Wirkung der Elektrizität, wenn auch nicht ganz Null, doch jedenfalls sehr schwach¹⁾.

In welcher Weise hier die Rotation zu Stande kommt,

- 1) Um mit voller Sicherheit zu entscheiden, ob in einem gegebenen Falle die auf die Scheibe strömende Elektrizität keine Wirkung habe oder nur eine schwache, müßte man der Scheibe zwei Mal einen ganz gleichen Impuls ertheilen, erst während der Wirkung der Elektrizität, und dann nach Aufhebung derselben. Beobachtete man nun die Zeiten, innerhalb deren die Scheibe in beiden Fällen vermöge der Reibung auf der Axe und des Widerstandes der Luft zur Ruhe gelangte, so würde die Gleichheit oder Ungleichheit derselben die Frage entscheiden. Allein zur Hervorbringung zweier völlig gleichen Impulse wäre ein besonderer Apparat erforderlich.

In Ermangelung eines solchen könnte man freilich auch dadurch zum Ziele gelangen, daß man der Scheibe in den bezeichneten Fällen zwei ungefähr gleiche Impulse ertheilte, und die Momente abwartete, wo sie eine gleiche Anzahl von Rotationen innerhalb einer gewissen Zeit hervorbrächten. Von diesen Momenten an müßte man dann die Zeiten beobachten, die in beiden Fällen bis zur völligen Ruhe verstrichen.

Dieses Verfahren ist aber auch umständlich und schwerlich von einer Person, welche zugleich die Elektrisirmaschine gleichmäßig umdrehen soll, mit Genauigkeit ausführbar. Ich habe mich daher auf eine bloße Schätzung beschränkt, und es wäre also wohl möglich, daß die Wirkung in einigen Fällen, wo ich sie für Null ausgab, in der That nur sehr schwach war.

oder vielmehr unterhalten und gesteigert wird, habe ich für den einfachen Fall mit zwei diametralen Kämmen schon in einer meiner früheren Notizen angedeutet ¹⁾).

»Nach dem anfänglichen Impuls — heisst es daselbst — bekleidet sich die Scheibe mit den von den Kämmen ausströmenden Elektricitäten, auf der einen Hälfte mit der positiven, auf der andern mit der negativen; und so wie die von dem einen Kamm ausströmende Elektricität zu dem anderen gelangt, wird sie von diesem angezogen, und nicht bloß sie allein, sondern auch die Scheibe, an welcher sie adhärirt. Es ist aber auch einzusehen, daß die beiden Hälften der Scheibe nicht dauernd entgegengesetzt elektrisirt seyn könnten — (wie sie es wirklich sind) — wenn die von dem einen Kamm ausströmende Elektricitätsmenge vollständig zu dem anderen gelangte, weil dann die Elektricität des letztern gänzlich zur Neutralisation des ersteren verbraucht werden würde. Es muß also entweder ein Theil der von der Scheibe aufgenommenen Elektricität verloren gehen, oder die von jedem Kamm ausströmende Elektricität in der Weise zerfallen, daß nur ein Theil an die von ihm fortgehende Hälfte der Scheibe übergeht, und der andere die entgegengesetzte Elektricität der an ihn herantretenden Hälfte neutralisirt.«

Wiewohl ohne Zweifel ein ansehnlicher Theil der auf die Scheibe ausströmenden Elektricitäten ungenutzt für die Rotation in die Luft entweicht, so bin ich doch gegenwärtig der Meinung, daß der fortdauernd entgegengesetzt elektrische Zustand beider Hälften der rotirenden Scheibe (der sich so leicht mit einem Elektrometer nachweisen läßt) nicht von einer solchen Entweichung hergeleitet werden kann, sondern seinen Grund wirklich in der supponirten Halbirung der Elektricität haben muß.

Jeder Kamm, so scheint es mir natürlich anzunehmen, strömt, unbeschadet der vor ihm rotirenden Scheibe, fortwährend gleichviel Elektricität nach beiden Seiten aus, und so gelangt die eine Hälfte zu dem anderen Kamm, während

1) Diese Annal. Bd. 131, S. 655.

die zweite die von diesem herkommende Elektricität neutralisirt ¹⁾).

Möglicherweise kann übrigens zur Rotation auch die Abstossung mitwirken, welche jeder Kamm auf die von ihm ausgesandte und an der fortgehenden Scheibenhälfte adhärende Elektricität ausüben muß.

Mag nun die Rotationskraft auf die eine oder andere Weise entstehen, so ist doch kaum zweifelhaft, daß sie mit der Geschwindigkeit wachsen müsse, weil mit vergrößerter Geschwindigkeit die Elektricität weniger Zeit hat von der Scheibe zu entweichen. Es ist das vielleicht mit ein Grund, weshalb in einigen Fällen die andauernde Rotation nach einem schwachen Impuls nicht zu Stande kommt, wohl aber sehr gut nach einem stärkeren. Es könnte übrigens auch seyn, daß die Reibung eine Function der Geschwindigkeit wäre, sie mit derselben abnähme. Ich habe darüber keine Angaben gefunden.

II.

In dem Bisherigen wurde nur *eine* Seite der Scheibe benutzt: man kann aber auch beide Seiten benutzen und hat dabei Gelegenheit einen theoretischen Punkt zu berichtigen.

Es ist nämlich die Ansicht ausgesprochen worden, das in Rede stehende Rotationsphänomen verwirkliche die Umwandlung der Elektricität in mechanische Kraft. Ich will die Möglichkeit einer solchen Umwandlung nicht bestreiten, muß aber doch bemerken, daß dies Phänomen complicirter ist, als es auf den ersten Blick zu seyn scheint. Denn die von der Maschine ausströmende Elektricität leistet nicht bloß mechanische Arbeit, sondern erzeugt auch wiederum neue Elektricität.

Einen ersten Beweis davon erhält man, wenn man den anfangs beschriebenen Versuch dahin abändert, daß man die beiden diametralen Kämme nicht an einer und derselben

1) An den Kämmen der Holtz'schen Elektrisirmaschine findet offenbar eine ähnliche Halbierung der ausströmenden Elektricitäten statt.

Seite der Scheibe anbringt, sondern den einen an dieser und den anderen an jener Seite. Unter den genannten Umständen bekommt man dann eine Rotationsgeschwindigkeit, die der früheren durchaus nicht nachsteht.

Diese Rotation entspringt offenbar daraus, daß die einer jeden Seite der Scheibe zugeführte Elektricität durch Influenz die gleichnamige auf der andern Seite frei macht. Die direct von dem einen Kämme ausströmende Elektricität und die durch Influenz von dem anderen Kamm entwickelte wirken dann ebenso, wie im früheren Falle die beiden ausströmenden Elektricitäten. Nur sind jetzt die positiven Lichtpinsel nicht parallel der Scheibe, sondern rechtwinklig gegen dieselbe gerichtet.

Daß die der einen Seite der Scheibe zugeführten Elektricitäten auf der anderen Seite die gleichnamigen frei machen, ist wohl selbstverständlich; doch aber möchte es nicht überflüssig seyn, hier noch einige darauf beruhende Erscheinungen beizubringen.

Vor der einen Seite der Scheibe (ich will sie die Vorderseite nennen) befestige man zwei Kämme am verticalen Stabe und vor der anderen (der Rückseite) zwei Kämme am horizontalen. Verbindet man nun die ersteren mit der Maschine und die letzteren unter sich durch dicke Drähte, die in Kugeln endigen, bis so weit, daß noch eine kleine Luftstrecke zwischen den Kugeln bleibt, und legt über die Stiele dieser Kämme eine kleine Röhrenflasche, so wird diese, wenn die Scheibe in elektrische Rotation versetzt wird, geladen, und die Entladungen derselben liefern ein hör- und sichtbares Maas für die entwickelten Influenz-Elektricitäten. Gebe ich den Kugeln einen gegenseitigen Abstand von 6 Lin., so erhalte ich in der Minute wohl an 100 Entladungen, und verkürze ich ihn auf 4 Lin., sogar an 200.

Verbindet man die hinteren Kämme durch eine Geißler'sche Röhre, so wird dieselbe leuchtend, und zeigt dabei zugleich die Richtung des Influenzstromes an.

Am stärksten ist begreiflich diese Entwicklung von Influenz-Elektricität gerade vor den Spitzen der ausströmenden

Kämme. Refestigt man demnach die Kämme an der Vorderseite der Scheibe ebenfalls am horizontalen Stabe, so daß sie den Kämmen an der Rückseite gerade gegenüberstehen, und läßt nun die Scheibe elektrisch rotiren, so hat man das überraschende Schauspiel eines ununterbrochenen Funkenstroms zwischen den Entladungskugeln der Röhrenflasche, selbst wenn diese einen gegenseitigen Abstand von zwei Zoll und mehr besitzen.

Hält man die Scheibe an, so verschwindet der Funkenstrom, trotz ununterbrochener Zuleitung der Elektrizität. Er kommt aber sofort wiederum zum Vorschein, sowie man die Rotation der Scheibe erneut. Da hierbei die Spitzen der einander gegenüber stehenden Kämme entgegengesetzte Elektrizitäten ausströmen, so sieht es täuschend aus, wie wenn die Glasscheibe, ungeachtet ihrer ansehnlichen Dicke, während der raschen Bewegung die Elektrizität durchliesse oder ein Elektrizitätsleiter würde.

Die Möglichkeit, daß ein Isolator durch rasche Bewegung zu einem Leiter werde, obwohl weniger wahrscheinlich als umgekehrt die Verwandlung eines Leiters in einen Isolator, könnte wohl gerade nicht bestritten werden, indem That-sachen, die dagegen sprächen, meines Wissens nicht vorhanden sind. Es wäre aber wohl mehr als voreilig, diese Umwandlung ohne Weiteres zuzugeben, zumal sich eine andere Erklärung aufstellen ließe, die viel weniger gewagt ist.

Man könnte nämlich sagen, daß bei einem ruhenden Isolator die Influenz auf seine Hinterseite nothwendig bald eine Gränze haben müsse, nämlich dann, wenn er auf der Vorderseite keine Elektrizität mehr aufzunehmen im Stande ist; wogegen sie in einem bewegten unausgesetzt fortdauere, da stets neue noch nicht influencirte Theilchen an die ausströmenden Spitzen der Kämme herantreten.

Wenn diese Ansicht richtig ist, so würde damit auch die Erklärung einer anderen paradox aussehenden Thatsache gegeben seyn.

Die Drähte nämlich, welche bei den eben beschriebenen Versuchen, so wie überhaupt bei allen Versuchen mit dem

Rotationsapparat, die Verbindung desselben mit der Elektrisirmaschine herstellen, zeigen immer, auch wenn sie, wie bei mir, fast eine Linie dick und mit Seide übersponnen sind, viel freie Elektricität, welche sie in die Luft ausstrahlen, oder, falls man ihnen einen Finger nähert, gegen diesen in kleinen Funken entlassen.

Verbindet man die *vor* der Scheibe angebrachten Kämme metallisch mit einander, indem man z. B. einen Messingstab quer über sie legt, so verschwindet diese freie Elektricität auf den Drähten. Das ist wohl sehr natürlich. Sie verschwindet aber auch oder wird auf ein Minimum reducirt, wenn man zwischen den beiden *hinter* der Scheibe befindlichen Kämmen eine metallische Verbindung herstellt, ungeachtet dann der Schließungskreis der Elektrisirmaschine zwei Mal durch Glas unterbrochen ist. Und wohl zu merken, dieß Verschwinden findet ebenfalls nur statt, wenn die Scheibe rotirt, nicht wenn sie ruht.

Stellt man den Versuch im Dunklen an, so kann man wahrnehmen, daß, so lange die Scheibe ruht, wenig oder kein elektrisches Licht auf den Spitzen der Kämme erscheint, daß dieses Licht aber sehr lebhaft wird, so wie die Scheibe rotirt. Jedenfalls geht also auf die rotirende Scheibe mehr Elektricität über, als auf die ruhende, und dieß giebt wohl von dem Verschwinden der freien Elektricität auf den Drähten genügenden Aufschluß, mag übrigens dieselbe durchgelassen oder durch Influenz ausgeglichen werden.

Trotzdem aber ist unter diesen Umständen, d. h. wenn die hinteren Kämme metallisch mit einander verknüpft sind, das Rotationsvermögen der Elektricität viel schwächer als im Fall eine solche Verknüpfung nicht stattfindet. Denn wenn auch die Scheibe nach einem anfänglichen Impuls eine Weile lebhaft rotirt, kommt sie doch allmählig zum Stillstand.

Ich möchte mir diese Erscheinungen folgendermaßen erklären. Strömt der Vorderkamm *a* positive Elektricität aus, so wird die von ihm fortgehende und zum diametralen negativen Vorderkamm *b* gelangende Scheibenhälfte mit posi-

tiver Elektricität bekleidet, und zwar nicht bloß auf ihrer Vorderseite, sondern durch Influenz auch auf ihrer Hinterseite. Befinden sich nun auf dieser Hinterseite ebenfalls Kämme in angegebener Lage und unter sich metallisch verknüpft, so wird der Kamm α , welcher dem Vorderkamm a gegenübersteht, negative Elektricität ausströmen und mit ihr die von ihm fortgehende Scheibenhälfte bekleiden. Diese Hälfte ist aber dieselbe, welche auf derselben Seite durch den Kamm a mit positiver Influenz-Elektricität versehen wurde. Es wird also diese Elektricität neutralisirt werden, oder wohl noch ein Ueberschuß von negativer Elektricität hinzutreten. Aus beiden Gründen wird demnach der Vorderkamm b wenig oder gar nicht anziehend auf die zu ihm gelangenden Scheibentheile wirken können. Ebenso wird der Vorderkamm a keine oder eine nur geringe Anziehung auf die zu ihm gelangenden Scheibentheile ausüben, da sie von dem Vorderkamm b und dem gegenüber stehenden Hinterkamm β mit entgegengesetzten Elektricitäten versehen worden sind.

Ich sagte soeben, daß der dem positiven Vorderkamm a gegenüber stehende Hinterkamm α negative Elektricität ausströme. Dies ist keine Hypothese, sondern eine sichere, im Dunklen leicht erkennbare Thatsache, welche beweist, daß der letztere Kamm seine Thätigkeit unmittelbar von dem ersteren empfängt, und nicht von der Scheibe. Denn wenn er sie von der Scheibe empfangen, müßte er statt der negativen Elektricität positive aussenden, da die zu ihm gelangende Scheibenhälfte durch ihren Vorübergang vor dem negativen Vorderkamm b an beiden Seiten mit negativer Elektricität versehen worden ist.

Es giebt noch mehr Fälle, welche augenscheinlich darthun, daß die Elektricität bei diesem Rotationsphänomen nicht bloß mechanische Arbeit verrichtet, sondern zugleich neue Elektricität erzeugt; allein ich will sie für jetzt übergehen, um mich einer anderen Klasse von merkwürdigen Erscheinungen zuzuwenden.

III.

Die auf beschriebene Weise hervorgebrachte Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe ist gewiss schon eine recht ansehnliche; allein sie läßt sich noch bedeutend vergrößern durch Anwendung zweier Hilfsmittel: durch die Stellung der Kämme und durch die Hinzuziehung von Nebenplatten.

Was die Kämme betrifft, so waren sie in den bisherigen Versuchen entweder am verticalen oder am horizontalen Stabe, entweder vor oder hinter der Scheibe angebracht, jedoch immer so, daß sie ihrer Länge nach mit dem vor ihnen fortgehenden Radius der Scheibe zusammenfielen.

Diese *radiale* Stellung, welche man als die normale betrachten kann, ist jedoch nicht die wirksamste. Ihre größte Wirksamkeit erhalten die Kämme, wenn man sie aus ihrer radialen Lage um einen Winkel von etwa 45° dreht, und zwar in dem Sinn, daß die rotirende Scheibe sich gegen die ihrer Mitte zugewandte Seite des Kammes bewegt. Rotirt sie in der entgegengesetzten Richtung, so ist die Wirkung am schwächsten.

Von der größeren Wirksamkeit dieser *schiefen* Stellung der Kämme kann man sich durch jeden der bereits angeführten Versuche überzeugen, am untrüglichsten durch diejenigen, bei welchen hinter der rotirenden Scheibe Inductionsfunken erzeugt werden. Giebt man nämlich den Kugeln, zwischen welchen die Röhrenflasche sich entladet, einen solchen Abstand von einander, daß bei radialer Stellung der Kämme keine Funken mehr zwischen ihnen überschlagen, so kommen sie sogleich zum Vorschein, sowie man die Kämme in die angegebene schiefe Stellung versetzt.

Dasselbe thun andere Versuche dar und selbst der aller-einfachste mit zwei diametralen Kämmen an derselben Seite der Scheibe liefert einen Beweis dafür.

Am entschiedensten aber tritt die größere Wirksamkeit der schiefen Kammstellung hervor, wenn man mit derselben noch Nebenplatten verbindet, wie ich dies weiterhin näher auseinander setzen werde.

Ich habe mich vielfach bemüht, zu ermitteln, weshalb

die Kämme bei schiefer Stellung eine ungleiche Wirkung an beiden Seiten ausüben, bin aber leider nicht so glücklich gewesen, einen Grund dafür aufzufinden, der mir genügt hätte.

Indeß habe ich bei dieser Gelegenheit beobachtet, daß die Lichtpinself, welche man im Dunklen am positiven Kamm erblickt, und welche, wie man das schon von der Holtz'schen Maschine weiß, bei radialer Stellung dieses Kammes rechtwinklig auf ihm stehen, entgegen der Rotation der Scheibe, diese Rechtwinklichkeit bei allen übrigen Stellungen beibehalten, so daß, wenn man den Kamm im Kreise herumdreht, sie ihm darin folgen. Nur werden sie um so schwächer und kürzer, je mehr sich der Kamm der tangentiellen Lage nähert, und sowie er diese erreicht, verschwinden sie wohl ganz, bis auf einige, die aus seinen Enden hervorschießen. Bei der vortheilhaften Stellung des Kamms von 45° sind sie *caeteris paribus* am längsten, und da sie dann um einen gleichen Winkel einwärts abgelenkt sind, liegen sie nicht in der tangentiellen Richtung, in welcher, wie man glauben sollte, dem positiven Kamm die negative Elektrizität zugeführt wird.

Auf welche Weise dieß mit der mechanischen Wirkung der Kämme zusammenhänge, muß ich für jetzt dahingestellt seyn lassen.

IV.

Sehr mannigfaltig und zum Theil sehr räthselhaft sind die Erscheinungen, welche auftreten, wenn man zum zweiten Verstärkungsmittel übergeht, d. h. neben der beweglichen Scheibe *feste Platten* aufstellt, zu welchem Behufe eben dem Apparat der anfangs erwähnte verschiebbare Rahmen beigelegt ist.

Die angewandten Platten bestanden entweder aus Glas oder Pappe oder Zink, also entweder aus einem Isolator oder Halbleiter oder metallischen Leiter. Glas und Pappe verhielten sich in allen Stücken gleich, und Zink nur in einigen abweichend.

Was die Gestalt dieser Platten betrifft, so bildeten sie entweder Quadrate von der Gröfse der Scheibe oder halb so grofse Rectangel. Die ersteren hatten in der Mitte eine runde Oeffnung, weit genug, um nicht allein die Scheibenaxe durchzulassen, sondern auch einen der 6 Lin. dicken Wülste, zwischen welchen die Scheibe auf der Axe eingeklemmt ist. Sonst hätten sie der Scheibe nicht hinreichend genähert werden können. Zu gleichem Zwecke waren die Halbplatten an einem ihrer Ränder mit einem Ausschnitt versehen.

In den meisten Fällen habe ich vertical stehende Halbplatten angewandt, da sie die grösste Bequemlichkeit gewähren, indem man sie gegen einander vertauschen kann, ohne nöthig zu haben, die Scheibe von ihren Lagern abzuheben.

Im Allgemeinen äufsern die Nebenplatten ihre Wirkung dadurch, dafs sie die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe außerordentlich steigern und sehr rasch auf ihr Maximum erheben. Ohne sie kann die Scheibe freilich auch eine grofse Geschwindigkeit erlangen, aber es bedarf dazu eines viel stärkeren Impulses und einer viel länger fortgesetzten Einwirkung der Elektrizität. Auch müssen die Spitzenkämme relativ der Scheibe sehr nahe gestellt werden, während sie bei Anwendung von Nebenplatten schon aus einer Entfernung von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll eine Wirkung ausüben. Stehen andererseits die Kämme nahe, so wirken die Nebenplatten schon in einem Abstand von 1 bis 2 Zoll von der Scheibe ganz merklich.

Als specielles Beispiel mag Folgendes dienen.

Wenn ich vor der Scheibe zwei Kämme am verticalen Stabe in radialer Lage anbringe und hinter derselben zwei Halbplatten von Glas oder Pappe aufstelle, macht die Scheibe nach einem anfänglichen Impuls aller wenigstens 300 Umgänge in der Minute, ohne Abnahme, so lange man Elektrizität auf sie einströmen läfst. Die Rotationsgeschwindigkeit ist so grofs, dafs sie sich, ohne eine besondere Vorrichtung, eigentlich gar nicht genau bestimmen läfst. Um einen Begriff von ihr zu geben, will ich nur anführen, dafs ein weifses Papierscheibchen von $3\frac{1}{2}$ Lin. Durchmesser, wel-

als Marke auf einen der die Scheibe auf der Axe fest-
 enden Wülste von schwarzer Ebonitmasse geklebt
 und mit seinem Mittelpunkt $1\frac{1}{2}$ Zoll von der Centralinie
 absteht, während der Rotation fast wie ein zusam-
 mengeringer weißer Ring erscheint. Nach aufgehobener
 Wirkung der Elektricität setzt die Scheibe ihre Rotation
 zwei bis drittehalb Minuten fort, ehe sie zur Ruhe
 kommt.

Die Scheibe, also auf Seite der Kämme aufgestellt,
 wirkt die Nebenplatten ebenso stark. Allein es ist doch
 bemerkenswerther Unterschied zwischen ihrer jetzigen
 Wirkung und der früheren vorhanden.

Stellt man nämlich die Platten *hinter* der Scheibe auf,
 so neigt den Kämmen die *schiefe* Lage, so erhält man
 dauernde Rotation nur in der *einen*, mehrmals bezeich-
 neten Richtung, manchmal von selbst, manchmal erst nach
 leisen Anstoß; und wenn man sie in entgegengesetz-
 tung mechanisch eingeleitet hat, kommt die Scheibe
 zur Ruhe und beginnt dann umgekehrt, d. h. in dem
 entgegengesetzten Sinn zu rotiren.

Stellt man die Platten aber *vor* der Scheibe, so rotirt die
 Scheibe, nach einem Impuls, gleich gut in *beiden* Richtungen,
 wenn die Kämme mögen radial oder schief, ja sogar tangentiell
 stehen¹⁾.

Zu diesen Effecten sind zwei Halbplatten durchaus nicht
 nöthig; man erhält sie auch, wenig oder gar nicht
 ausgebildet, schon mit einer einzigen Halbplatte.
 Selbst kleinere Platten von Glas, Ebonit oder Pappe,
 von 5 Zoll Seite, die also lange nicht die halbe
 Scheibe bestreichen und, neben derselben aufgestellt, weit
 von den Kämmen entfernt bleiben, mit ihrer Mitte um einen
 Zoll von den Kämmen, verstärken nicht nur die Rotationsgeschwindig-
 keit um den angegebenen Grad, wenn die Kämme radial stehen,
 sondern geben auch bei *schiefer* Stellung derselben den

¹⁾ Rotation bei tangentieller Stellung der Kämme bekommt man übri-
 gens auch, wenn die Platten hinter der Scheibe stehen, aber nicht ohne
 Anstoß.

charakteristischen Unterschied, je nachdem sie vor oder hinter der Scheibe angebracht sind.

Eben solche verstärkende Wirkung zeigen die Nebenplatten falls zwei Kämme entweder quadrantal an einer Seite der Scheibe, oder diametral dies und jenseits derselben aufgestellt sind. Selbst eine Halbplatte ist dazu ausreichend, sobald sie nur im ersten Fall dem Kamm am horizontalen Arm gegenübersteht.

Ähnliches beobachtet man, wenn man zu vier Kämmen übergeht.

Vier Kämme gestatten eine zweifache Combination. Entweder kann man sie unter sich und mit der Maschine so verbinden, daß der *obere* und *untere* die eine Elektricität, z. B. die *positive*, und der *rechte* und *linke* die andere Elektricität ausströmen, oder aber auf die Weise, daß z. B. der obere und der rechte Kamm positiv werden und die beiden anderen negativ.

Im ersteren Fall, wo also, im Kreise herum gezählt, die Kämme abwechselnd positiv und negativ sind, findet schon ohne Nebenplatten nach einem Impuls eine ganz lebhafte Rotation in *beiden Richtungen* statt, wenn die Kämme die radiale Lage haben, und *eine* *blos in der vortheilhaften* Richtung, wenn sie *schief* gestellt sind. Allein beide Wirkungen treten ungleich stärker hervor, sobald Platten hinter der Scheibe stehen.

Im zweiten Fall sind beide Wirkungen *ohne* Hinterplatten so schwach, daß man sie für Null halten könnte, werden aber *mit* demselben eben so stark wie im ersten Fall.

Bemerkenswerth sind die Licht-Erscheinungen, die bei diesen Combinationen im Dunklen sichtbar werden.

Im ersten Fall sieht man an den beiden positiven Kämmen *lange* Lichtpinsel, im zweiten dagegen *kurze*, und zwar nur an demjenigen positiven Kamm, der, im Sinne der Rotation gesprochen, der vordere ist und negative Elektricität vom nächst vorangehenden Kamm zugeführt bekommt. Der hintere positive Kamm zeigt dagegen nur Lichtpunkte, gleichwie wenn er negative Elektricität ausströnte. Trotz der

der positiven Lichtpinself ist in diesem Fall die Rotationsgeschwindigkeit eben so groß wie im Vorhergehenden. überhaupt habe ich bemerkt, daß, wiewohl die Länge des positiven Lichtpinnself bei einer und derselben Combination mit der Rotationsgeschwindigkeit wächst, sie doch derselben bei verschiedenen Combinationen keineswegs proportional ist.

noch auffallender ist die Wirkung der Nebenplatten bei Verbindung von vier Kämme, wenn diese nicht auf einer derselben Seite der Scheibe angebracht sind.

Man befestige vor der Scheibe zwei Kämme am verticalen, und hinter derselben zwei am horizontalen, alle in radialer Lage, und verbinde sie solchergestalt unter sich und mit der Maschine, daß von den vorderen Kämme der rechte, und von den hinteren der links liegende (von vorn gesehen) positive, und die beiden anderen negative Elektricität auf die Scheibe ausströmen.

Unter diesen Umständen bekommt man keine Rotation, weder in der einen, noch in der anderen Richtung.

Setzt man aber zwischen den hinteren Kämme und der Scheibe Halbplatten von Glas oder Pappe ein, die also die Elektricität dieser Kämme auffangen, so beginnt die Scheibe von selbst zu rotiren, und zwar (von vorn gesehen) in der Richtung der Bewegung eines Uhrzeigers. Die Geschwindigkeit, welche sie in kurzer Zeit erlangt, ist außerordentlich groß, möchte wohl 300 Umgänge in der Minute noch übersteigen.

Setzt man nun die Halbplatten vor der Scheibe auf, so daß sonst etwas an der Combination zu ändern, so bekommt man eine Rotation in umgekehrter Richtung, deren Geschwindigkeit der der früheren wenig nachsteht.

Setzt man den oberen der vorderen Kämme mit dem (von vorn gesehen) rechts liegenden der hinteren verbunden, so bekommt man eine Rotation ebenso stark wie vorhin, aber in beiden Richtungen von entgegengesetzter Richtung.

Die Vertauschung der Pole, also eine Umkehrung des Stroms, ändert dagegen an dem Sinn der Rotation nichts.

Ebenso ist es gleich, ob die Kämme die radiale, schiefe oder tangentielle Lage haben.

Glasplatten eignen sich zu diesem Versuch am besten. Er gelingt aber auch ganz gut mit Papptafeln, und, freilich minder gut, selbst mit Metallplatten, wenn sie der Scheibe nur nicht zu nahe stehen, ebenso wie mit belegten Glasplatten, deren Belege der Scheibe zugewandt sind.

Vier Kämme sind nicht unumgänglich nothwendig für diesen Versuch; es genügen schon drei. Von den hinteren kann der positive oder der negative fehlen, kann auch durch eine Halbplatte von Glas, Pappe und selbst Metall, wenn sie der Scheibe nur nicht zu nahe steht, ersetzt werden. Doch ist in allen diesen Fällen das Phänomen weniger intensiv.

Nicht zu übersehen ist, daß die Versetzung der Platten aus der hinteren Stellung in die vordere, welche bei dem eben beschriebenen Versuch eine Umkehrung der Rotation zur Folge hatte, zugleich mit einer andern Modification verknüpft war, indem die Platten in der vorderen Stellung freistanden, ohne daß ihnen Kämme anlagen. Versetzt man auch die hinteren Kämme nach vorn, so daß sich also alle vier Kämme und die Platten an der Vorderseite der Scheibe befinden, so erhält man, wie im ersten Fall, wo die Platten und die Kämme des horizontalen Stabes hinter der Scheibe befindlich waren, eine *zeigerrechte* Rotation von der angegebenen Geschwindigkeit.

Bringt man nun wieder die Platten nach hinten, ohne sonst an der Combination etwas zu ändern, so kommt man auf den schon behandelten Fall zurück, hat bei radialer Stellung der Kämme Rotation in beiden Richtungen, und bei schiefer bloß in *einer*.

V.

Metallplatten, obwohl im Ganzen wie Platten von Glas oder Pappe wirkend, verhalten sich doch, wie schon gesagt, in einigen Beziehungen abweichend.

Eine volle Glas- oder Papptafel ist so wirksam wie zwei Halbplatten desselben Materials. Eine volle Zinkplatte aber,

isolirt oder nicht, hinter der Scheibe aufgestellt, etwa 5 bis 6 Linien von ihr entfernt, hat wenig Einfluss auf die Rotation, vielleicht gar keinen.

Bringt man sie indessen näher, so hat man die Erscheinung, dass aus der Rückseite der Scheibe, in der Nähe der Kämme, kleine Funken in Unzahl unter lautem Geprassel auf die Zinkplatte überspringen.

So lange die Scheibe ruht, erscheinen diese Fünkchen nicht, trotz unausgesetzter Hinzuleitung von Elektrizität; so wie man aber die Scheibe in Bewegung setzt, kommen sie sogleich zum Vorschein, und dabei zeigt sich der Umstand, dass sie bei langsamer Rotation kräftiger und zahlreicher sind als bei schneller. Bei einem gewissen Abstand der Zinkplatte von der Scheibe können sie wohl ganz verschwinden, wenn letztere schnell rotirt.

Diese Fünkchen haben einen verzögernden Einfluss auf die Rotation, und es bedarf daher eines ziemlich starken Impulses, um die Scheibe dauernd in Bewegung zu setzen. Hat sie aber einmal eine gewisse Geschwindigkeit erreicht, so hemmen die Fünkchen die Rotation nicht mehr, wenn gleich sie dieselbe immer noch etwas verzögern mögen.

Sehr eigenthümlich ist der Einfluss, den diese Fünkchen an der Hinterseite der Scheibe auf die Licht-Erscheinungen an den Kämmen der Vorderseite ausüben. Dieselben erhalten eine ganz ungewöhnliche und unregelmässige Gestalt, erscheinen unruhig und zeitweise hell aufsprühend. Wenn man den positiven Kamm näher betrachtet, so findet man, dass an demselben zweierlei Lichter auftreten, lange schwach leuchtende Pinsel und helle Punkte an der Spitze des Kammes. Es sieht fast aus, wie wenn dieser Kamm gleichzeitig oder rasch abwechselnd beide Elektrizitäten ausströme. Aehnliches zeigt der negative Kamm.

Um nicht durch die Funken an der Hinterseite der Scheibe in der Beobachtung dieser sonderbaren Erscheinung gestört zu seyn, habe ich den Versuch mit der Ebonitscheibe wiederholt, die, weil sie schwarz und undurchsichtig ist, bloß die Vorgänge an ihrer Vorderseite zeigt. Das Phäno-

men, auf dessen Erklärung ich hier übrigens nicht eingehen will, trat aber ziemlich in derselben Weise auf.

Statt der ganzen Zinkplatte können nun auch zwei verticale Halbplatten desselben Metalls genommen werden. Stellt man sie zunächst hinter der Scheibe auf, isolirt oder nicht, und getrennt von einander durch einen zollbreiten Raum, so beobachtet man Folgendes.

Mit zwei Kämmen in radialer oder in tangentieller Lage am horizontalen Stabe, die also der Mitte der Platten gegenüberstehen, hat man eine sehr verstärkte Rotation. Dasselbe ist der Fall bei schiefer Lage derselben, und merkwürdig genug, rotirt die Scheibe, nach einem Impuls, beinahe gleich gut in beiden Richtungen.

Bringt man nun die Kämmе am verticalen Stabe an, so daß sie dem Zwischenraum beider Halbplatten gegenüberstehen, so hat man ihrer radialen und selbst in ihrer tangentiellen Lage ebenfalls Rotationen in beiden Richtungen, begleitet von Funken zwischen Scheibe und Platten.

Versetzt man hierauf die Kämmе in die schiefe Lage, so zeigt sich das interessante Schauspiel, daß die Scheibe entweder ganz *von selbst* oder nach einer sanften Erschütterung des Apparats in Rotation geräth, und zwar nur in der mehrmals bezeichneten Richtung. In der entgegengesetzten findet selbst nach einem Impuls keine andauernde Rotation statt. In beiden Fällen wird übrigens die Bewegung der Scheibe von einem lebhaften Funken-Uebergang zwischen ihr und den Platten begleitet, wenn letztere ihr etwas nahe stehen.

Statt der Zinkplatte kann man auch Glasplatten anwenden, die einseitig mit Staniol belegt werden. Ich bediente mich einer ganzen Platte, deren Belegung in horizontaler und verticaler Richtung durch einen unbelegten Streifen von Zollbreite in vier Theile zerfällt worden. Wollte ich diese quadrantale Belegung in eine hemiale verwandeln, so füllte ich zwei der freigelassenen Streifen durch Staniol aus.

Werden der Scheibe die Belege dieser Platte zugewandt, so sind die Erscheinungen nicht viel anders als bei soliden

platten; werden sie ihr aber abgewandt, so treten einige
chiedenheiten auf.

so z. B. bei der quadrantal belegten Platte. Stellt man
inter der Scheibe auf, und vor derselben zwei diametral
Kämme, entweder am verticalen oder am horizontalen
e, so ist der Einfluss der Lage der Kämme so gut wie
chtet. Die Scheibe rotirt, nach einem Impuls, in bei-
Richtungen mit bedeutender und ziemlich gleicher Ge-
indigkeit, die Kämme mögen die radiale, die schiefe und
t die tangentielle Lage haben, ungeachtet im letzteren
die positiven Lichtpinsel kaum wahrzunehmen sind.

stellt man aber vier Kämme vor der Scheibe auf, und
inirt sie zu zweien, gleich viel auf welche Weise, so
er erwähnte Einfluss wieder hergestellt. Die Scheibe
bei der schiefen Lage am schnellsten und nur in der
mehrmals bezeichneten Richtung, während bei tangen-
r Lage der Kämme gar keine anhaltende Rotation
gt.

in Fall, in welchem die Wirkung der Nebenplatten
in die Augen springt, ist noch der, wo man vor der
ibe zwei *Kämme* in quadrantalem Abstand anbringt.

ür sich geben die so gestellten Kämme, wie schon an-
bemerkt, nur eine schwache Rotation in *beiden* Rich-
en. Hat man aber Nebenplatten hinter der Scheibe
bracht, so bekommt man eine *starke* Rotation in der
Richtung, und *keine* in der andern. Befindet sich der
Kamm *oben* und der andere (von vorn gesehen) rechts,
rtirt die Scheibe schraubenrecht oder wie ein Uhrzeiger,
gen die Rotation in umgekehrter Richtung erfolgt, wenn
ch an der linken Seite befindet. Dabei ist es gleich-
; ob die Kämme die radiale oder tangentielle Lage
n, aber am stärksten ist der Unterschied ihrer Wirkung
beiden Seiten in der schiefen Lage. Auch die Rich-
des Stroms ist ohne Einfluss.

apptafeln und unbelegte Glastafeln zeigen diese Wir-
nicht, wohl aber belegte, die Belege mögen der Scheibe

zu- oder abgewandt seyn. Am besten jedoch wirken Tafeln, wenn sie isolirt sind.

Andere Particularitäten übergehe ich hier, um nicht weitläufig zu werden.

Dagegen muß ich noch erwähnen, daß es bei Anwendung von Zinkplatten oder belegten Glasplatten, ganz bei Anwendung von Isolatoren, gar nicht nöthig ist, sie solcher Größe zu nehmen, daß sie die ganze oder Glasscheibe bestreichen.

Zinkscheiben von 6 und selbst von 4 Zoll Durchmesser die also respective nur $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{16}$ des Flächeninhalts der baren Glasscheibe besitzen, isolirt oder nicht, am horizontalen Stabe befestigt, während der verticale zwei Küträgt, gewähren eine sehr bedeutende Rotationsgeschwindigkeit. Selbst eine einzige solcher kleinen Scheiben nicht viel schwächer.

VI.

Die Wirkung der Nebenplatten brachte mich auf die Idee, die Spitzenkämme, von welchen man für gewöhnlich die Elektricität ausströmen läßt, zu ersetzen durch k der drehbaren Glasscheibe parallel gestellte Metallscheibchen. Ich habe solche Scheibchen, aus dünnem Zinkblech gefertigt, von zwei und von vier Zoll Durchmesser angewandt.

So lange die große Glasscheibe frei auf ihrer schwebt, haben diese Metallscheibchen wenig oder keine Wirkung auf sie. So wie man aber Halbplatten von Holz oder Glas vor oder hinter ihr aufstellt, bekommt man, einem kleinen Impuls, eine andauernde Rotation in beiden Richtungen, so lebhaft wie sie kaum besser bei Anwendung von Spitzenkämmen zu erlangen ist.

Volle Nebenplatten, hinter der Scheibe aufgestellt, haben dagegen diese Wirkung nicht. Es ist nothwendig, daß die Scheibchen entweder zwischen den Halbplatten stehen oder deren Zwischenraum gegenüber.

Recht artig ist die Licht-Erscheinung, welche im ersten Fall die Rotation begleitet. Statt der parallelen Lichtp

die vom positiven Spitzenkamm rechtwinklig gegen die Länge hervorbrechen, hat man nämlich fächerartige, gleichsam einen Heiligenchein bildend, hauptsächlich an derjenigen Seite des Scheibenrandes, welche der Bewegung entgegen liegt; doch fehlen sie auch an der anderen Seite nicht. Aehnlich verhält es sich mit den Lichtpunkten am Rande des negativen Scheibchens. Dabei ist ein fortwährendes Zischen hörbar, welches aus dem Ueberspringen kleiner Funken von dem Metall zum Glase entsteht.

Ich habe die Spitzenkämme auch durch *Blechstreifen* ersetzt, die, an den Hülsen dieser Kämme befestigt, rechtwinklich gegen die Ebene der Scheibe aufgestellt wurden.

Für sich allein bewirken diese Bleche keine Rotation, weder in radialer, noch in schiefer Lage.

Waren aber Glasplatten hinter der Scheibe angebracht, so erfolgte bei schiefer Lage der Bleche eine *sehr starke* Rotation in der oftmals angegebenen Richtung, während bei radialer Lage derselben die Rotation ausblieb.

Standen endlich die Glasplatten vor der Scheibe, so trat zwar wiederum bei radialer Lage der Bleche keine Rotation ein, aber dafür erfolgte sie sehr stark in beiden Richtungen, wenn die Bleche schief gestellt waren.

VII.

Wenn man nun nach allen diesen Einzelheiten die Frage aufwirft, was denn die Ursache der beschriebenen, die Rotation bald einseitig, bald doppelseitig verstärkenden Wirkung der Nebenplatten sey; so scheint es natürlich darauf die Antwort zu geben, daß es die Elektrisirung sey, welche diese Platten seitens der rotirenden Scheibe und auch der Kämme erfahren.

Wirklich läßt sich auch diese Elektrisirung in einigen Fällen ganz entschieden nachweisen.

Stehen isolirte Halbplatten von Zink hinter der rotirenden Scheibe, hinreichend entfernt von dieser, um keine Funken von ihr zu erhalten, so geben sie doch bei der Berührung kleine Funken, und, wenn sie einander hinreichend

nahe stehen, springen solche in ununterbrochener Folge zwischen ihnen über. Außerdem werden sie von der Scheibe angezogen.

Ein anderer Fall ist dieser. Man stelle der Glasscheibe am verticalen Stabe zwei Kämme in radialer Lage und an derselben Seite am horizontalen Stabe zwei kleine Zinkscheiben etwa von 6 Zoll Durchmesser gegenüber, lasse durch den oberen Kamm positive und durch den unteren negative Elektrizität ausströmen. Ertheilt man nun der Scheibe durch einen Impuls eine schraubenrechte Rotation, so wird (von vorn gesehen) ihre linke Seite mit negativer, und ihre rechte mit positiver Elektrizität bekleidet.

Die isolirt davorstehenden Zinkscheibchen steigern diese Rotation bald sehr ansehnlich, und prüft man sie mit dem Elektrometer, findet man das Scheibchen *linker Hand positiv*, und das andere *negativ* (indem aus seinem Stiel das erstere negative und das letztere positive Elektrizitäten entläßt, was man durch gegenseitige Verbindungen beider Scheibchen befördern kann).

Sie haben also entgegengesetzte Elektrizitäten in Bezug auf die sich ihnen *nähernden* Scheibentheile, müssen folglich dieselben anziehen und somit die Rotation verstärken. Diese Erklärung würde vollständig seyn, wenn man zugleich nachweisen könnte, weshalb die von den Zinkscheibchen *fortgehenden* Glastheile die Rotation nicht hemmen. Man kann nur vermuthen, daß diese letzteren entweder in schwächerem Grade ungleichnamig mit den Zinkscheibchen elektrisirt sind oder schon gleichnamig mit denselben. Bestimmter ließe sich darüber nur urtheilen, wenn man die Vertheilung der Elektrizität auf der rotirenden Scheibe genau kennte, die aber sehr schwer zu ermitteln ist.

Ein dritter Fall, in welchem die erwähnte Elektrisirung in ganz interessanter Weise auftritt, ist folgender.

Ich besitze eine quadratische Glasplatte von 17 Zoll Seite und 1 Lin. Dicke, die ein sehr guter Isolator ist. Stelle ich diese hinter die Scheibe, die darauf durch zwei diametrale Kämme in horizontaler Lage und durch einen Impuls zur

gebracht wird, so übt sie anfangs so gut wie keine Wirkung aus; nach und nach beginnt sie aber zu wirken. In kurzer Zeit steigert sich ihre Wirkung dermaßen, daß die Rotation fast ihr mögliches Maximum erreicht. Wenn nun die Scheibe an und lasse sie nach einer Weile wieder los, so beginnt sie *freiwillig* in derselben Richtung zu rotiren; ja wenn ich ihr durch einen mechanischen Stoß die umgekehrte Bewegung einpräge, kommt sie bald zum Stillstand und erneuert darauf die Rotation im anfänglichen Sinne.

Es ist also die ursprünglich indifferente Glasplatte, welche die rotirende Scheibe zu einer Wirksamkeit gebracht, die der eben erwähnten Zinkscheiben noch übertrifft, und mit letzteren keine einseitige und freiwillige Rotation

Die Prüfung mit dem Elektrometer zeigt übrigens, daß die Glasplatte hinter der positiven Scheibenhälfte negativ, hinter der negativen Hälfte positiv ist, und zwar in der Mitte beider Hälften am stärksten.

Die Erklärung der Rotation würde hier also wie bei den Zinkscheiben ausfallen, aber ebenso mangelhaft seyn als bei jenen.

Es wohl nun in diesen und ähnlichen Fällen die Elektricität der Nebenplatten ganz unzweifelhaft ist, so habe ich auch andere Fälle beobachtet, wo ich sie trotz aller Sorgfalt platterdings nicht nachzuweisen vermochte.

Es gilt dies zunächst von Papptafeln, ungeachtet sie eben so große Rotationsgeschwindigkeit hervorbringen als Glasplatten.

Es gilt dies aber auch bisweilen von letzteren. Bei der oben beschriebenen automatischen Rotation, bei welcher ein Kamm vor, und zwei Kämme hinter der Scheibe standen, und zwei Halbplatten von Glas eingeschoben wurden, erwies sich diese, unmittelbar nach der Rotation geprüft, ganz ungeladenerseits, sie mochten gefirnisset seyn oder nicht.

Es muß gestehen, daß ich durch diese Thatsachen ein wenig zweifelhaft geworden bin, ob in der That die

Nebenplatten ihre grofse Wirksamkeit alleinig oder hauptsächlich durch die Elektrisirung erhalten. Es könnte z. B. seyn, dafs sie auch dadurch wirkten, dafs sie das Entweichen der Elektricität von der rotirenden Scheibe verhinderten oder verringerten. Möglich wäre es übrigens, dafs die Platten, in Fällen, wo ich sie nicht elektrisch finden konnte, es dennoch während der Rotation waren. Die Anziehung, welche selbst Papptafeln seitens der rotirenden Scheibe erfahren, scheint dafür zu sprechen, wenn sie nicht andererseits Folge der Luftverdünnung ist, die durch die Centrifugalkraft zwischen den Tafeln und der Scheibe entstehen mufs.

Ueber diese und andere Zweifel können nur fernere Versuche entscheiden, die auch die Frage zu beantworten hätten, ob die Influenz unabhängig sey von der Bewegung der Körper oder nicht.

VIII.

Es ist nicht blofs die Richtung und Stärke der Rotation, in deren Abänderung sich die Wirkung der Nebenplatten ausspricht: sie äufsert sich auch in anderer Weise z. B. in den Erscheinungen, welche eintreten, wenn man die drehbare Scheibe auf der Rückseite mit Stanniol belegt.

Dehnt sich diese Bewegung über die ganze Rückseite aus, so bekommt man keine Rotation. Gleiches ist der Fall, wenn sie einen geschlossenen Ring bildet, dessen Breite gleich ist der Länge der Spitzenkämme. Hat dieser Ring aber zwei diametrale Unterbrechungen, so erfolgt eine Rotation, die freilich bei Anwendung von nur zwei Kämmen auch nur eine mäßige ist.

Wendet man aber vier Kämmen an, vorn zwei am verticalen Stabe und hinten zwei am horizontalen, schiebt zwischen den beiden letzteren und der Scheibe zwei Glasplatten ein und verbindet sie nun in der Weise mit dem vorderen und der Maschine, dafs der obere und der (von vorn gesehen) links liegende positive, und die beiden anderen negative Elektricität ausströmen, so erhält man eine lebhafte Rotation im Sinne der Bewegung eines Uhrzeigers.

bei werden nun die beiden Halbringe von Stanniol der Rückseite der Scheibe durch Influenz abwechselnd positiver und negativer Elektricität versehen, und es den demgemäfs, wenn der Abstand zwischen ihnen nicht als genommen ist, hell leuchtende Funken in schneller von einem zum anderen.

• lange die Rotationsgeschwindigkeit eine mäßige ist, die Erscheinung nichts Ungewöhnliches. Man sieht nur an beiden Funkenorte im Kreise herumgehen.

• wie aber die Geschwindigkeit einen solchen Grad hat, dafs die Scheibe in der Zwischenzeit des Uebergangs zweier Funken um ein Beträchtliches vorgerückt, blickt man jeden Funken gesondert an einem anderen und vermöge der bekannten Dauer der Lichteindrücke unser Auge hat man dann das interessante Schauspiel ganzen Ringes von helleuchtenden Funken.

• auf solche Weise können wohl an 30 Funken in Geraden und gegen die Circumferenz etwas geneigter Linien zur gleichzeitigen Anschauung gebracht werden, ohne man die Wirkung der Elektricität unterhält. Alles dabei von dem Verhältnifs der Rotationsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit des Aufeinanderfolgens der Funken also zur Elektricitätsmenge ab; bei gleicher Rotation, erhöht oder vermindert, erscheinen auch die Funkenlinien dichter oder weniger zusammengedrängt und zahlreich.

• deutlich sieht man hierbei, dafs die Nebenplatten nicht die Rotationsgeschwindigkeit vergrößern, sondern auch den Glanz der Funken beträchtlich erhöhen.

• Kupfertafeln statt den unbelegten Glastafeln zu diesem Zwecke angewandt, ändert an der Erscheinung wenig oder nichts. Nimmt man aber Glasplatten, die an der der Scheibe benachbarten Seite belegt sind, so erweist sich die Intensität der Funken bedeutend verstärkt. Die Rotation ist aber eine schwache, und sie bedarf einer mechanischen Nachhilfe, um das Funkenphänomen in seiner vollen Ausbildung zu zeigen. Auch dürfen die besagten Tafeln der Scheibe nicht zu nahe stehen, weil sonst Funken von ihnen zu die-

ser überspringen, welche die Funken zwischen den Stanniolbelegen, um die es hier sich handelt, beeinträchtigen und unterdrücken.

Uebrigens ist noch zu bemerken, daß, so lange die Scheibe ruht, keine Funken zwischen ihren Belegen überspringen, ungeachtet diese der influencirenden Wirkung der Kämme, welche Elektrizität auf die Vorderseite ausströmen, fortdauernd ausströmen, fortdauernd ausgesetzt sind. Erst bei der Bewegung der Scheibe kommen die Funken zum Vorschein.

IX.

Zum Studium des in Rede stehenden Rotationsphänomens ist der zu dieser Untersuchung benutzte Rotations-Apparat nicht gerade unumgänglich nothwendig; man kann statt seiner auch eine gewöhnliche Holtz'sche Elektrisirmaschine anwenden. Dieselbe gestattet freilich nicht alle die Combinationen, welche der beschriebene Apparat zuläßt, zeigt aber dafür Anderes, auf dessen Beobachtung ich diesen Apparat wenigstens bis jetzt nicht eingerichtet habe. Ich meine die Wirkung der *gezahnten Belege* und des *schrägen Conductors*.

Wendet man die Maschine in der einfachsten Gestalt an, d. h. versehen bloß mit kleinen Belegen und zwei Kämmen in radialer Lage, so kommt die Scheibe, nach einem anfänglichen Impuls, in dauernde Rotation, wenn man Elektrizität auf sie einströmen läßt. Ein Unterschied in den Richtungen ist kaum zu bemerken, wiewohl es scheint, als ginge die Rotation im Sinne der Zähne der Belege etwas leichter und schneller von Statten als in umgekehrter Richtung, gegen diese Zähne.

Ist ja ein Unterschied in dieser Beziehung vorhanden, so wird er vollends verwischt, wenn man den *schrägen Conductor* anlegt, also vier Kämme auf die bekannte Weise gegen eine Seite der Scheibe in radialer Lage aufstellt.

Wesentlich anders gestaltet sich aber die Erscheinung, sowie man, mit Beibehaltung des *schrägen Conductors*, die

Belege der ruhenden Scheibe bis ihm gegenüber verlängert. Dann rotirt die Scheibe nur in *einer* Richtung, in Richtung der Zähne der Belege, manchmal sogar ohne anfänglichen Impuls. Setzt man sie mechanisch in entgegengesetzte Rotation, so kommt sie nach wenigen Umgängen zur Ruhe und kehrt dann wohl ihre Bewegung freiwillig um.

In angegebener Richtung ist die Rotation relativ sehr kräftig, denn sie kommt, freilich erst nach einem Impuls, noch ganz gut zu Stande, wenn auch die Schnurläufe der Maschine, deren die angewandten zwei auf drei wenig beweglichen Rollen besitzt, nicht entfernt worden sind. Nur dürfen diese Schnurläufe nicht zu stark gespannt seyn. Nach Entfernung derselben ist aber die Rotation nicht allein eine automatische, sondern auch ihre Geschwindigkeit eine ungemein viel grössere, so groß wie sie überhaupt auf irgend eine andere Weise nur zu erlangen ist.

Offenbar haben die Zähne der Belege einen vorwaltenden Antheil an der Entstehung der einseitigen Rotation. Indefs sind sie nicht unumgänglich nothwendig. In schwächerem Grade habe ich diese Rotation auch zu Stande kommen sehen, als die ruhende Platte zwar Belege, aber keine Zähne hatte.

Andrerseits hat der schräge Conductor einen wesentlichen Einfluß auf den Sinn der Rotation. Ich machte diese Erfahrung, als ich die beiden Holtz'schen Maschinen, die zu diesem Versuche benutzt wurden, gegeneinander vertauschte.

In dem Bisherigen war nämlich die getriebene Maschine eine der älteren Art, an welcher der schräge Conductor eine feste Lage besitzt, und zwar so, daß er, von *vorn* gesehen, nach der *linken* Seite hin einen Winkel von 45° mit der Verticalen macht.

An der Maschine neuerer Art ist der schräge Conductor drehbar, und als ich sie zur *getriebenen* Maschine nahm, zeigte sich, daß das Resultat des Versuches wesentlich von der Stellung dieses Conductors abhängt.

Gab ich demselben die eben bezeichnete Lage, so erfolgte die Rotation, wie vorhin im Sinne mit den Zähnen

. von vorn gesehen, entgegen der Bewegung eines Uehrs. Neigte ich ihn aber nach der anderen Seite um gegen die Verticale, so vermochte die Scheibe in beiden Richtungen zu rotiren.

Dies ungeachtet ist es aber nicht die Stellung des Conductors an sich, welche diesen Unterschied hervorruft, sondern seine Stellung zu den Belegen an der Hinterseite der Enden Platte.

Haben diese Belege nur die Breite von einem Paar Zoll, ist die Stellung des Conductors ganz gleichgültig, weil ihm nie gegenüber zu stehen kommen; stets erhält man Rotation in beiden Richtungen. Sind sie aber durch elegtes Papier bis zu einem Octanten oder Quadranten angestrichelt, so stehen sie dem Conductor bei seiner linken Lage gegenüber, bei der rechten geneigt nicht, demgemäß erhält man bei der ersten Lage eine einseitige Rotation und bei der zweiten eine beiderseitige. Haben Belege die Größe eines Quadranten, so giebt selbst die rechte Stellung des Conductors eine einseitige Rotation. In ähnlicher Weise, wie sich eine Holtz'sche Maschine der ersten Art durch eine andere derselben Art in Rotation setzen lässt, kann es auch mit einer Maschine der zweiten Art geschehen, wobei denn die interessante Erscheinung tritt, dass beide Scheiben derselben in entgegengesetzten Richtungen rotiren. Es war gerade dieser Fall, bei welchem Holtz das neue Rotationsphänomen entdeckte.

Ich habe diesen Fall nicht näher untersucht, weil ich bei Wiederholung desselben die Beobachtung machte, dass unter auch beide Scheiben, wenn Funken zwischen ihnen überspringen, in gleichem Sinne rotiren, und dass, um diese Erscheinung zu vermeiden, es nöthig ist, den gegenseitigen Abstand beider Scheiben zu vergrößern, worauf aber meine Maschine nicht eingerichtet ist.

X.

Dagegen habe ich die Untersuchung nach einer anderen Richtung hin erweitert, indem ich die

Es ist zu bemerken, dass die in der vorstehenden Be-
schreibung auf die ersten beiden Abschnitte der
Arbeit bezogen.

Der zweite Abschnitt ist der zweite Teil. Dieser
Abschnitt ist mit dem ersten in demselben Sinne durchgängig
durchgeführt und die gleiche Richtung verfolgt worden.
Daher ist der zweite Abschnitt in der gleichen Weise durch-
geführt worden, wie der erste. Die gleiche Richtung ist
auch in der dritten Abteilung der ersten Abteilung zu finden.
Der dritte Abschnitt ist der dritte Teil. Dieser
Abschnitt ist mit dem ersten in demselben Sinne durchgängig
durchgeführt und die gleiche Richtung verfolgt worden.
Daher ist der dritte Abschnitt in der gleichen Weise durch-
geführt worden, wie der erste. Die gleiche Richtung ist
auch in der vierten Abteilung der ersten Abteilung zu finden.

Der vierte Abschnitt ist der vierte Teil. Dieser
Abschnitt ist mit dem ersten in demselben Sinne durchgängig
durchgeführt und die gleiche Richtung verfolgt worden.
Daher ist der vierte Abschnitt in der gleichen Weise durch-
geführt worden, wie der erste. Die gleiche Richtung ist
auch in der fünften Abteilung der ersten Abteilung zu finden.

Der fünfte Abschnitt ist der fünfte Teil. Dieser
Abschnitt ist mit dem ersten in demselben Sinne durchgängig
durchgeführt und die gleiche Richtung verfolgt worden.
Daher ist der fünfte Abschnitt in der gleichen Weise durch-
geführt worden, wie der erste. Die gleiche Richtung ist
auch in der sechsten Abteilung der ersten Abteilung zu finden.

Der sechste Abschnitt ist der sechste Teil. Dieser
Abschnitt ist mit dem ersten in demselben Sinne durchgängig
durchgeführt und die gleiche Richtung verfolgt worden.
Daher ist der sechste Abschnitt in der gleichen Weise durch-
geführt worden, wie der erste. Die gleiche Richtung ist
auch in der siebten Abteilung der ersten Abteilung zu finden.

Der siebte Abschnitt ist der siebte Teil. Dieser
Abschnitt ist mit dem ersten in demselben Sinne durchgängig
durchgeführt und die gleiche Richtung verfolgt worden.
Daher ist der siebte Abschnitt in der gleichen Weise durch-
geführt worden, wie der erste. Die gleiche Richtung ist
auch in der achten Abteilung der ersten Abteilung zu finden.

Der achte Abschnitt ist der achte Teil. Dieser
Abschnitt ist mit dem ersten in demselben Sinne durchgängig
durchgeführt und die gleiche Richtung verfolgt worden.
Daher ist der achte Abschnitt in der gleichen Weise durch-
geführt worden, wie der erste. Die gleiche Richtung ist
auch in der neunten Abteilung der ersten Abteilung zu finden.

Der neunte Abschnitt ist der neunte Teil. Dieser
Abschnitt ist mit dem ersten in demselben Sinne durchgängig
durchgeführt und die gleiche Richtung verfolgt worden.
Daher ist der neunte Abschnitt in der gleichen Weise durch-
geführt worden, wie der erste. Die gleiche Richtung ist
auch in der zehnten Abteilung der ersten Abteilung zu finden.

Hat man aber einen Draht eingeklemmt, der frei in der Luft endet, so kommt die Rotation wiederum zum Vorschein. Besonders lebhaft ist dieselbe, wenn das freie Ende des Drahts mit einem Spitzenkamm versehen oder ableitend mit dem Boden verbunden ist.

Der Grund dieser Erscheinungen ist unschwer einzusehen.

Gesetzt, man habe zwei diametrale Kämme an der Scheibe. Empfängt der Kamm a positive Elektricität, während der andere b abgeleitet ist, so wird die Scheibe nach einem Impuls, der unter diesen Umständen nothwendig ist, mit positiver Elektricität bekleidet. Diese influencirt den Kamm b , lockt negative Elektricität aus ihm hervor, die nun in derselben Weise wirkt, wie wenn sie direct von der Maschine geliefert worden wäre. Ohne Fortschaffung der positiven Elektricität aus dem Stiele des Kammes kann diese Influenz begreiflich nicht wirksam zu Stande kommen, und darum ist die Einsetzung eines ableitenden Drahtes nothwendig.

Da übrigens der Kamm a auch auf der Rückseite der Scheibe positive Elektricität frei macht, so kann der Kamm b auch dort angebracht werden, aber die Rotation ist dann schwächer.

Aehnlich verhält es sich mit der zweiten Scheibe, wenn ihrem Kamme α negative Elektricität zugeführt, und die Hülse ihres Kammes β mit einem ableitenden Draht versehen wird.

Verbindet man nun die Kämme b und β beider Scheiben durch einen Draht, so ist klar, daß die Wirkungen einander unterstützen müssen, indem der eine Kamm die Ableitung für den andern bildet, sobald beide Scheiben rotiren.

Nun kann zwar, wie schon gesagt, die eine Scheibe angehalten werden, ohne dadurch die Rotation der anderen sonderlich zu beeinträchtigen, allein dabei ist doch nöthig, daß der festgehaltenen Scheibe Elektricität aus der Maschine

t werde. Geschieht das nicht, so kommt die andere bald zum Stillstand.

s beruht wohl darauf, daß z. B. der Kamm β die ihm b empfangene positive Elektricität nur dann in die ruhende Scheibe dauernd auszuströmen vermag, wenn dieselbe mit negativer Elektricität bekleidet wird, und es also von dem mit der Maschine verbundenen Kamm aus selbst bei Ruhe der Scheibe stattfinden.

Die diese Ansicht unterstützt, ist der Umstand, daß der Draht zwischen b und β , welcher, während a mit der Maschine verbunden sind, sich nur schwach elektrisch erweist, sogleich sehr stark elektrisch wird, sowie man die letzteren Kämme von der Maschine abtrennt. Ich sey hier nach einer interessanten Abänderung der beschriebenen Versuche gedacht. Verbindet man die erste Scheibe direct mit der Maschine durch diametrale Kämme, denen gegenüber man auf der Rückseite der Scheibe zwei andere diametrale Kämme aufsetzt, welche durch Drähte zu den Kämmen einer zweiten Scheibe führen, so gerathen, nach einem Impuls, beide Scheiben in anhaltende Rotation.

ist es also die *secundäre* Elektricität der ersten Scheibe, welche die zweite in Bewegung setzt. In ähnlicher Weise könnte man eine *dritte* Scheibe durch die *tertiäre* Elektricität der zweiten, eine *vierte* durch die *quaternäre* der dritten usw. in Rotation versetzen, könnte also, ideell genommen, fast die ganze Menge der von der Maschine geleisteten Elektricität in mechanische Arbeit verwandeln.

XI.

der Gesamtheit der hier mitgetheilten Thatsachen, welche lange nicht alle von mir beobachteten umfaßt, habe ich, zur Genüge hervorgehen, welche Mannigfaltigkeit von verwickelten und zu Theil räthselhaften Erscheinungen mit dem beschriebenen Rotationsphänomen verknüpft ist. Schon jetzt eine vollständige Theorie derselben zu wollen, wäre, meiner Meinung nach, ein ver-

gebliches Bemühen. Ich habe deshalb auch keinen Versuch der Art gemacht, sondern mich darauf beschränkt, das Thatsächliche festzustellen und Einzelnes zu erläutern, so weit ich es vermochte.

Dagegen kann ich nicht umhin, hier noch eine Schlussbemerkung anzureihen.

Ohne Widerrede ist das Holtz'sche Rotationsphänomen das kräftigste, welches man bisher durch sg. Reibungselektricität hervorgebracht hat. Dennoch wäre es eine sanguinische Hoffnung, wollte man glauben, es könne damit irgend ein nutzbarer mechanischer Effect erzielt werden. Dafs das nicht möglich sey, ergibt sich schon aus der Betrachtung, wie klein die hier ins Spiel gesetzte Elektricitätsmenge ist im Vergleich zu der, welche die Volta'sche Batterie entwickelt, mit der man dafsungeachtet, selbst unter Mitwirkung des durch sie erzeugten Magnetismus, doch auch noch nichts Erkleckliches ausgerichtet hat.

Mit um so größerem Rechte kann man daher die Behauptung aussprechen, dafs die älteren Rotationsapparate dieser Art noch weniger im Stande waren, eine irgend erhebliche mechanische Kraft zu erzeugen. Franklin freilich wollte an seinem *elektrischen Bratenwender* einen Truthahn braten, aber er *wollte* es nur; nirgends sagt er, dafs er es gethan habe. Hätte er den Versuch gemacht, würde er sich bald von der Erfolglosigkeit desselben überzeugt haben ¹).

1) In Priestley's *History of Electricity*, p. 572 (und daraus in der Uebersetzung von Krünitz, S. 378) wird erzählt, Franklin habe 1748 ein elektrisches Gastmahl gegeben. Dabei sey ein indianischer Hahn durch den elektrischen Schlag getödtet, an den elektrischen Bratenwender gesteckt und an einem durch die elektrische Flasche angemachten Feuer gebraten; dann habe man unter dem Donner einer Entladung der elektrischen Batterie die Gesundheit aller berühmten Elektrisirer in England, Holland, Frankreich und Deutschland aus elektrisirten Pokalen ausgebracht. Vergleicht man aber mit dieser Erzählung die Stelle in Franklin's *Experiments and observations on Electricity* (London 1769, p. 37), aus welcher sie genommen ist, so sieht man sogleich, dafs Priestley aus einem bloßen Scherz, wie er in jener Zeit wohl gestattet war, fälschlich eine Thatsache gemacht hat. Denn Franklin

e Elektricitätsmenge, die zur einmaligen Ladung seines wenders — einer drehbaren Glasscheibe mit einer ung von 13 Zoll Durchmesser — erforderlich ist, ist nur an sich eine so geringe, daß sie von der Holtz'-Maschine wenigstens 30 bis 40 Mal in der Minute ert wird, sondern muß auch im Laufe der successiven lungen der Scheibe bald auf eine so winzige GröÙe inken, daß sie unmöglich einen bedeutenden mecha- n Nutz-Effect gewähren kann. Was Franklin selbst er Leistungsfähigkeit seines Apparates anführt, wider- t dem nicht ¹). Eine horizontale Scheibe, selbst be- rt mit 100 Piastern, auf einer Spitze 20 Mal in der e umzudrehen (noch dazu vermuthlich nicht ohne Bei- eines anfänglichen Impulses), erfordert nur eine sehr e Kraft, die sich nicht messen kann mit der, welche rizontaler Axe eine ungefähr gleich große Scheibe elbst ein halbes Dutzend derselben automatisch zu 'mgängen in der Minute zwingt, und zwar ohne Ab- , so lange es dem Experimentator beliebt. Ueberdies in dem Franklin'schen Apparat die Rotation auf o plane Weise durch das Spiel der elektrischen An- gen und Abstossungen zu Stande, daß er heutigen ganz ohne wissenschaftliches Interesse ist ²).

von dem Gastmahl nur *«it is proposed»* und weiterhin: *a turkey, to be killed, roasted by the electrical jack, etc.*, wogegen Priest- sich erlaubt zu sagen: *a turkey was killed, roasted etc.* Schwer- dürfte es auch den Gästen einen angenehmen Genuß bereitet haben, Wein aus elektrisirten Pokalen (d. h. geladenen Leidner Flaschen) inken, sich also einen elektrischen Schlag in den Mund geben zu n.

a. Bd. 132, S. 479.

Franklin's Glasscheibe hatte eine Belegung von etwa 117 Quadrat- auf jeder Seite und wurde ein Mal geladen. Zwei Flaschen, jede 78, zusammen also von 146 Quadratzoll äußerer Belegung, werden meiner Holtz'schen Maschine zwischen Kugeln von 10 Linien bmesser in zwei Zoll Abstand 40 Mal in der Minute geladen, und nem Zoll Abstand sogar 60 Mal. Sie würden also in der halben le, welche der Franklin'sche Versuch dauerte, respective 1200 1800 Entladungen geben. Daß eine solche Elektricitätsmenge eine Veitem größere Kraft entwickeln muß als die im «elektrischen wender» thätige, ist wohl selbstverständlich und würde heutzutage Franklin selber nicht geläugnet werden. — Mit einem Loth spulver läßt sich nicht so viel ausrichten wie mit einem Centner.

**Ueber die Zusammensetzung des Turmalins;
von C. Rammelsberg.**

(Schluß von S. 411.)

No. 16.

schwarzer Turmalin von Dekalb, St. Lawrence Co., New-York.

Stück eines großen vielstreifigen, an beiden Enden
röthlichen Krystalls. Er ist hier und da an der Ober-
e mit Schüppchen von weißem Glimmer bekleidet, und
Klüfte im Innern sind mit demselben dünn überzogen.
Uebrigens ist das Mineral homogen und frisch. Das Pul-
ver ist dunkelgrau.

V. G. = 3,195.

Das grobe Pulver verliert beim Erhitzen nur eine Spur
Feuchtigkeit; setzt man es aber, in Platinfolie gehüllt, einer
heissen Glühhitze aus, so verwandelt es sich in eine fest-
gewordene schwarze Masse, wobei es 2,917 Proc. am Ge-
wicht verliert. Das Pulver des geglühten T. ist grünlich

Die Fluorbestimmung gab 0,32 Proc.

Die Eisenoxydulbestimmung im Boraxglas gab 14,5 Proc.

Die Analysen mit kohlensaurem Alkali (a) und (des-
glühten) mit Fluorwasserstoffsäure (b) gaben.

	a	b
Kieselsäure	37,07	
Thonerde	30,42	33,31
Eisenoxyd	13,52	14,31
Manganoxydul	0,47	0,56
Magnesia	3,32	3,66
Natron		2,04
Kali		0,30.

Wenn $0,32 \text{ Fl} = 0,44 \text{ Si Fl}^4$, so sind $2,917 - 0,44$
 $1,477 \text{ H}^2 \text{ O}$ vorhanden. Die Eisenprobe beweist, daß
Fe anzunehmen ist.

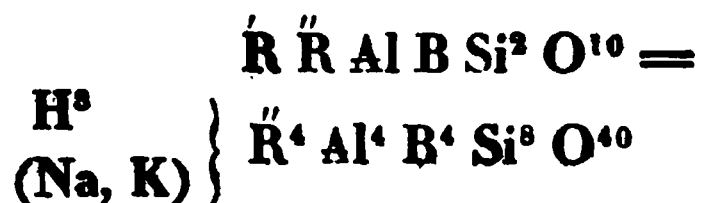
Mittel:

H ² O	2,48	=	H	0,27	27	At.
K ² O	0,30		K	0,25	0,64	7,2
Na ² O	2,04		Na	1,51	6,6	
Mg O	3,49		Mg	2,09	8,7	26,8
Mn O	0,51		Mn	0,40	0,7	
Fe O	12,55		Fe	9,76	17,4	
Al O ³	31,86		Al	16,95		31
(B ² O ³)	9,70		B	3,05		27,7
Si O ²	37,07		Si	17,30		62
	<u>100.</u>					

Hier ist

Al : Si = 1 : 2	=	angenommen 1 : 2
B : Al = 1 : 1,1		1 : 1
'' R : Al = 1 : 1,16		1 : 1
' R : '' R = 1 : 3,7		1 : 4

Ist ' R : H = 1 : 3 (gef. = 1 : 3,7), so folgt die Formel eines Drittelsilikats



Berechnung:

K : Na = 1 : 9	(Mg, Mn) : Fe = 1 : 2.
3 H = 3	= H ² O 2,02
0,1 K = 3,9	K ² O 0,35
0,9 Na = 20,7	Na ² O 2,05
1,33 Mg = 32	Mg O 3,99 (Mn O)
2,67 Fe = 149,3	Fe O 14,38
4 Al = 218,4	Al O ³ 30,76
4 B = 44	B ² O ³ 10,49
8 Si = 224	Si O ² 35,96
40 O = 640	<u>100.</u>
	<u>1335,3.</u>

No. 17. (19.)

Schwarzer Turmalin von Langenbielen.

Schließt der Glühverlust von 2 Proc. 0,4 Fl = ein, so ist die Zusammensetzung:

H ² O	1,45	=	H	0,16	16
K ² O	0,82		K	0,68	1,8
Na ² O	1,93		Na	1,43	6,2
Ca O	0,62		Ca	0,44	1
Mg O	3,65		Mg	2,19	9
Fe O	11,64		Fe	9,05	100
Al O ³	31,63		Al	16,83	
(B ² O ³)	11,02		B	3,46	
Si O ²	37,24		Si	17,38	
	<u>100.</u>				

$$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2$$

$$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1$$

$$\text{R} : \text{Al} = 1 : 1,18$$

$$\text{R} : \text{R} = 1 : 3,25.$$

Mit Rücksicht darauf, daß dieser T. nicht frisch erscheint, darf man auch für ihn die bei Proportionen = 1 : 1 und 1 : 3, und demnach d



annehmen.

No. 18. (15.)

Schwarzer Turmalin von Bovey-Tracy in Devon

Durch neue Versuche wurden Fl, Si, Al, I bestimmt; ferner die Größe des FeO-Gehalts in (bouteillengrün).

Das Fluor ist = 0,45 Proc., entsprechend 0 Ist der Glühverlust = 2,09, so sind 1,47 H² O

Fe O gefunden 15,87 und 15,11 Proc. Die sind:

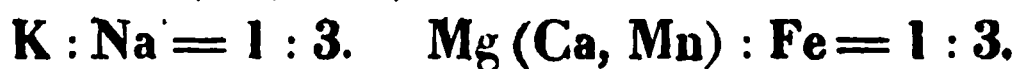
	Mittel der älteren Analyse	Spätere Analyse.
$\text{H}^2 \text{O}$		1,74
$\text{K}^2 \text{O}$	0,65	
$\text{Na}^2 \text{O}$	1,39	
Ca O	0,50	
Mg O	2,58	2,62
Mn O	—	0,40
Fe O	14,59	13,82
Al O^3	33,09	30,22 ¹⁾
Si O^2	37,00	37,94 ²⁾

Hiernach ist anzunehmen:

					At
$\text{H}^2 \text{O}$	1,74	=	H	0,19	19
$\text{K}^2 \text{O}$	0,65		K	0,54	1,4
$\text{Na}^2 \text{O}$	1,39		Na	1,03	4,5
Ca O	0,50		Ca	0,36	0,9
Mg O	2,62		Mg	1,57	6,5
Mn O	0,40		Mn	0,31	0,6
Fe O	13,82		Fe	10,75	19,2
Al O^3	30,22		Al	16,08	29,5
$(\text{B}^2 \text{O}^3)$	10,72		B	3,37	30
Si O^2	37,94		Si	17,70	63
	100.				

	angenommen
$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2,1$	1 : 2
$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1$	1 : 1
$\text{R}'' : \text{Al} = 1 : 1,09$	1 : 1
$\text{R}' : \text{R}'' = 1 : 4,6$	1 : 4
$\text{R}' : \text{H} = 1 : 3,2$	1 : 3

Formel:



1) Direct bestimmt und als rein erkannt.

2) Gelblich, etwas eisenhaltig.

3	H	=	3	=	H ² O	2,00
0,25	K		9,75		K ² O	0,87
0,75	Na		17,25		Na ² O	1,72
	Mg		24		MgO	2,96
3	Fe		168		FeO	16,02
4	Al		218,4		AlO ³	30,44
4	B		44		B ² O ³	10,38
8	Si		224		SiO ²	35,61
40	O		640			100.
			1348,4.			

No. 19.

Schwarzer Turmalin von Krumbach in Steiermark.

Bruchstück eines größeren Krystalls. Dünne Splitter sind blau durchsichtig, und das Pulver ist blaugrau.

V. G. = 3,183.

Beim Glühen sintert das grobe Pulver zu einer dunkelbraunen Masse zusammen.

Die Analysen haben ergeben:

	1.	2.	3.	4.
Si O ²	36,19		36,09	36,46
Al O ³			31,67	32,75
Fe O	12,63	13,62	12,51	12,54
Mn O		0,64	0,39	0,48
Mg O	2,31		2,49	2,15
Ca O	0,35	0,35		0,60
Na ² O		1,43		
K ² O		0,46		
Fl	0,64			
Glühverlust		3,21		

Da 0,64 Fl = 0,87 Si Fl⁴, so sind 2,34 H² O anzunehmen.

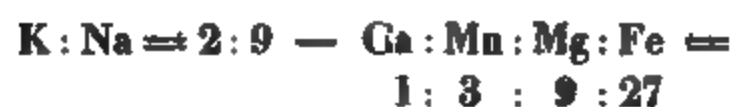
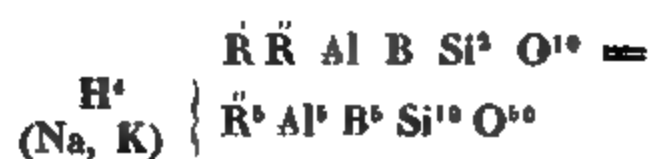
Die *Eisenoxydulprobe* mit H² SO⁴ im zugeschmolzenen Rohr gab etwa 12 Proc., die mit Borax 13,4 Proc., woraus die Abwesenheit von Fe O³ folgt.

Im Mittel enthält also dieser Turmalin:

2,34	=	H	0,26	At.	26
0,46		K	0,38	1,0	5,6
1,43		Na	1,06	4,6	
0,40		Ca	0,28	0,7	26,5
2,32		Mg	1,39	5,8	
1,50		Mn	1,16	2	
12,82		Fe	9,97	18	
32,21		Al	17,13		31
10,27		B	3,23		30
36,25		Si	16,91		60,4
<hr/>					
100.					

also

				angenommen
Al	:	Si	= 1 : 1,95	= 1 : 2
B	:	Al	= 1 : 1	1 : 1
R	:	Al	= 1 : 1,17	1 : 1
R	:	R	= 1 : 4,7	1 : 5
R	:	H	= 1 : 4,6	1 : 4.



4	H	= 4	=	H ² O	2,15
0,18	K	= 7,02		K ² O	0,50
0,82	Na	= 18,86		Na ² O	1,52
0,125	Ca	= 5		CaO	0,42
1,125	Mg	= 27		MgO	2,60
0,375	Mn	= 20,6		MnO	1,59
3,375	Fe	= 184		FeO	14,21
5	Al	= 273		AlO ²	30,64
5	B	= 55		B ² O ³	10,44
0	Si	= 280		SiO ²	35,84
0	O	= 800			<hr/>
					100.
					<hr/>
					1674,48.

No. 20. (16.)

Schwarzer Turmalin von Alabaschka.

Neue Bestimmungen betreffen Si, Al, Fe, Mn, Mg. Ferner wurde der Fluorgehalt $= 0,76$ Proc. ermittelt, und das Fe O im Boraxglase in zwei Versuchen $= 16,0$ und $16,47$ Proc. gefunden.

Danach sind die älteren Thonerdebestimmungen etwas zu hoch ausgefallen, denn das Mittel war:

		jetzt
Kieselsäure	35,74	36,19
Thonerde	34,40	30,41
Eisenoxyd	17,16	16,48
Manganoxydul		0,54
Magnesia	1,76	1,88.

Nimmt man die zuletzt erhaltenen Werthe, die früheren Alkalibestimmungen, und berechnet aus $0,76$ Fluor $1,04$ Si Fl⁴, also $2,15 - 1,04 = 1,11$ H² O, das Fe aber ganz und gar als Fe O, so erhält man

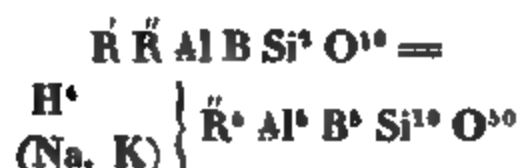
H ² O	1,11	=	H	0,12	At.	12
K ² O	0,47		K	0,39	1.	4,3
Na ² O	1,02		Na	0,76	3,3	
Mg O	1,88		Mg	1,13	4,7	27,2
Mn O	0,54		Mn	0,42	0,8	
Fe O	15,59		Fe	12,12	21,7	
Al O ³	30,41		Al	16,178		29,6
(B ² O ³)	12,79		B	4,02		36
Si O ²	36,19		Si	16,90		60,3
<hr/>						
100.						

	angenommen
Al : Si = 1 : 2,04	1 : 2
B : Al = 1 : 0,8	1 : 1
R' : Al = 1 : 1,09	1 : 1
R : R' = 1 : 6,3	1 : 6.

Annahme von Drittsilikat mufs dann

$$H : R = 5 : 1$$

en beweist die für das B vorhandene Differenz, zu grofs ist, dafs es an \ddot{R} und wohl auch an \ddot{R} wie dann die Menge der (nur einmal bestimmten) auffallend gering ist. Es dürfte also auch hier deren T. $\dot{R} : \ddot{R} = 1 : 5$ zu setzen seyn; dann wird 4 : 1 (gefunden = 3 : 1).



Berechnung:

$$K : Na = 1 : 3 \quad Mn : Mg : Fe = 1 : 6 : 28.$$

4 H =	4	=	H ² O	2,13
0,25 K	9,75		K ² O	0,70
0,75 Na	17,25		Na ² O	1,38
0,143 Mn	7,865		Mn O	0,60
0,857 Mg	20,568		Mg O	2,03
4 Fe	224		Fe O	17,01
5 Al	273		Al O ³	30,33
5 B	55		B ² O ³	10,34
10 Si	280		Si O ²	35,48
50 O	800			100.
	1691,433.			

No. 21 (17).

Schwarzer Turmalin von Andreasberg.

inem neueren Versuch ist der Glühverlust = 2,70

Fluorgehalt = 0,85 Proc.

$$2,70 - 1,16 Si Fl^4 = 1,54 H^2 O.$$

tscherlich bestimmte 17,14 und 17,29 Fe O.

suche geben im Mittel 19,33 Fe O³ = 17,40 Fe O.

A. Stromeyer hat vor längerer Zeit aus diesem T.
8,47 — 8,83 B² O³ erhalten.

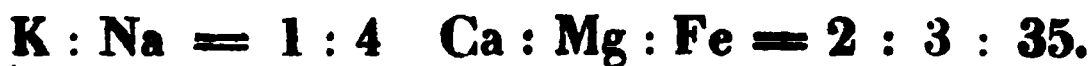
Seine Zusammensetzung ist:

				At.	
H ² O	= 1,54	=	H	0,17	
K ² O	0,58		K	0,48	1,2
Na ² O	1,36		Na	1,01	4,4
CaO	0,72		Ca	0,51	1,3
MgO	0,78		Mg	0,47	2,0
MnO	0,11		Mn	0,08	0,1
FeO	17,40		Fe	13,68	24,4
AlO ³	30,34		Al	16,14	29,6
(B ² O ³)	11,11		B	3,50	32
SiO ²	36,06		Si	15,83	60
	<u>100.</u>				

Also:

		angenommen
Al : Si	= 1 : 2,03	1 : 2
B : Al	= 1,08 : 1	1 : 1
'' R : Al	= 1 : 1,06	1 : 1
' R : '' R	= 1 : 4,96	1 : 5.

Der T. von Andreasberg ist also



4	H	=	4	=	H ² O	2,11
0,2	K		7,8		K ² O	0,55
0,8	Na		18,4		Na ² O	1,46
0,25	Ca		10		CaO	0,82
0,375	Mg		9		MgO	0,88
4,375	Fe		245		FeO	18,51
5	Al		273		AlO ³	30,14
5	B		55		B ² O ³	10,28
10	Si		280		SiO ²	35,25
50	O		800		<u>100.</u>	
			<u>1702,2.</u>			

Die Turmaline No. 1 bis 21 charakterisiren sich durch Verhältniß der zweiwerthigen Elemente (Mg, Fe) zum einwerthigen Aluminium, welches das von 1:1 ist. Die in allen zugeschriebene Formel



ergibt aber auch dasselbe Verhältniß zwischen den ein- und zweiwerthigen, $\dot{R} : \ddot{R} = 1 : 1$. Das erstere ist in den Analysen mit voller Sicherheit zu erkennen. Gilt gleiches auch für das letztere?

Zur Beurtheilung dieser Frage muß man sich daran erinnern, daß die einwerthigen Elemente der Turmalinmischung theils aus den Alkalimetallen Na und K, andererseits aus dem H des chemisch gebundenen Wassers bestehen, so daß ich darf behaupten, daß ihre Bestimmung kaum jemals zu ausfallen kann. Man wird dies für Kali- und Natriummengen, die kaum 2 Proc. betragen, ohne weiteres zugeben, noch mehr aber für das Wasser, dessen Menge auf dem immer ermittelten Glühverlust und dem nicht immer ermittelten Fluor beruht. Welchen Werth haben solche Bestimmungen, und was beweist, daß der Glühverlust, aus H^2O und SiF_4 hervorgehend, alles Fluor in sich aufnimmt? Da das Fluor im T. doch ursprünglich nicht ein- und allein an Si gebunden ist, so mag der Vorgang beim Glühen viel verwickelter seyn, in keinem Fall giebt es ein Mittel, die Menge des Wassers genau zu bestimmen. Unter diesen Umständen halte ich es schon für genügend, daß die Hälfte der Analysen das Atomverhältniß $H + \dot{R} : \ddot{R}$ ergibt $= 1 : 1$ giebt (No. 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 13, 15, 17, 18), die ihm nahe kommen und nur wenige entschieden abweichen, wie z. B.

$$\text{No. 6} = 1,45 : 1$$

$$12 = 1 : 1,6$$

$$14 = 1 : 1,4$$

$$20 = 1 : 1,67.$$

Indem dabei ist immer vorausgesetzt, daß die Bestimmung von Ca, Mg, Fe, Mn genau sey.

Fehlen uns die Mittel, das Verhältniß zwischen dem Wasserstoff und den Alkalimetallen genau zu bestimmen, so müssen die Analysen doch mehr Aufschluß geben über dasjenige, welches zwischen letzteren und den zweiwerthigen Elementen (Ca, Mg, Mn, Fe) obwaltet. Hier können nur mangelhafte Methoden und Arbeiten irre führen. Im Folgenden sind die gefundenen Verhältnisse zusammengestellt.

(Na, K) : \ddot{R}	
No. 17	1 : 3,25
6	1 : 3,37
16	1 : 3,7
2	1 : 3,9
4	1 : 4,0
8	1 : 4,3
3	1 : 4,5
18	1 : 4,6
19	1 : 4,7
7	1 : 4,8
21	1 : 4,96
11	1 : 5,2
9 u. 15	1 : 5,3
13	1 : 5,6
14	1 : 5,7
10	1 : 5,8
20	1 : 6,3
5	1 : 6,4
12	1 : 7,7.

Aus dieser Reihe folgt wenigstens mit Gewißheit, daß $\dot{R} : \ddot{R}$ bei diesen T. variirt; wenn ich aber in den speciellen Formeln der einzelnen T. nur die Verhältnisse

$$1 : 4 \qquad 1 : 5 \qquad 1 : 6$$

und demgemäß

$$H : (Na, K) = 3 : 1 \qquad 4 : 1 \qquad 5 : 1$$

angenommen habe, so will ich doch gern zugeben, daß solche Annahmen in manchen Fällen willkürlich erscheinen, und daß zwischen H und den Alkalimetallen als gleichwerthigen Elementen vielfache Wechsel stattfinden können.

No. 22. (18.)

Schwarzer Turmalin von Saar.

Neue Bestimmungen wurden gemacht von
säure, Eisen, Mangan, Magnesia, Kieselsäure und
von denen die letzte durch Zufall verloren ging

Fluor	0,41
Kieselsäure	35,74
Borsäure	11,64
Eisenoxyd	14,15 = Fe O 12,73
Manganoxydul	0,28
Magnesia	1,48

Das Boraxglas war gelbgrün; es wurden 14
gefunden, was wenigstens beweist, daß kein Eisen
banden ist.

Die früheren Resultate hinsichtlich dieser Elemente
waren:

	a.	b.	
Kieselsäure	36,82	35,78	
Thonerde	36,02	35,70	34
Eisenoxydul	13,31	14,06	13
Manganoxydul			
Magnesia		1,55	1

$$0,41 \text{ Fl} = 0,56 \text{ Si Fl}^2$$

$$1,82 - 0,56 = 1,26 \text{ H}^2 \text{ O.}$$

	Mittel:		At.
H ² O	1,26	= H	0,14 14
K ² O	0,09	K	0,08 0,2
Na ² O	0,98	Na	0,73 3,2
Mg O	1,52	Mg	0,93 3,9
Mn O	0,28	Mn	0,22 0,4
Fe O	13,17	Fe	10,24 18,3
Al O ³	35,46	Al	18,86 34,5
B ² O ³	11,64	B	3,66 36
Si O ²	36,11	Si	16,85 60,2
	<u>100,51.</u>		

Das Atomverhältniß Al : Si ist hier = 1 : 1,745.

nach *a* ist es = 1 : 1,75

„ *b* „ = 1 : 1,70

Der kleinste Al-Gehalt (*c*) und der größte Si-Gehalt (*a*)
geben es

$$= 1 : 1,8.$$

Ferner ist

$$B : Al = 1 : 0,96 = 1,04 : 1$$

$$\ddot{R} : Al = 1 : 1,5$$

$$\dot{R} : \ddot{R} = 1 : 6,6$$

Im Vergleich zu allen anderen Eisen-Turmalinen finden sich hier so geringe Mengen K und Na, und ein so hoher Thonerdegehalt, daß sie Zweifel an der Richtigkeit erwecken. Bei Mangel an Material ließen sich dieselben faktisch nicht heben, wir gestatten uns deshalb eine kleine Correction und nehmen an:

$$Al : Si = 1 : 2$$

$$B : Al = 1 : 1$$

$$\ddot{R} : Al = 1 : 1,5$$

$$\dot{R} : \ddot{R} = 1 : 2.$$

Dann muß $H : \dot{R} = 4 : 1$ seyn und die Formel

$$\begin{array}{l} \dot{R}^5 \ddot{R}^2 Al^3 B^3 Si^6 O^{30} = \\ (Na, K) \left\{ \begin{array}{l} H^4 \\ \ddot{R}^2 Al^3 B^3 Si^6 O^{30} = 6 \dot{R}^6 Si O^6 \end{array} \right. \end{array}$$

Berechnung:

$$K : Na = 1 : 16 \quad Mg : Fe (Mn) = 1 : 5.$$

4 H = 4	= H ² O	3,68
0,06 K = 2,34	K ² O	0,29
0,94 Na = 21,62	Na ² O	3,00
0,33 Mg = 8	MgO	1,37
1,66 Fe = 93,33	FeO	12,32
3 Al = 163,8	AlO ³	31,60
3 B = 33	B ² O ³	10,78
6 Si = 168	SiO ²	36,96
30 O = 480		<hr/> 100
		974,09.

No. 23. (21.)

Blauer (blauschwarzer) Turmalin von Sarapulsk

Fluorbestimmung. Die Menge des Fluors

Glühverlust. Ein neuer Versuch in 1
2,91 Proc. Das grobe Pulver war stark ge-
seine blaugraue Farbe mit einer grauen verti-
Partikel erschienen fast weiß.

Da $0,8\text{Fl} = 1,1\text{SiFl}^4$, so sind 2,91 —
entwichen.

Bestimmung von Al, Fe, Mn, Mg

a.		b.	
im ungeglühten		im geglähten	
Min.		Min.	
AlO ³	30,46		32,60
FeO ³	11,47 = FeO	10,32	11,43 = FeC
MnO	2,60		2,77
MgO	1,09		1,03

Eisenbestimmung. A. Mitscherlich hat
Proc. FeO gefunden. Danach könnten 2,
den seyn.

Zwei Boraxproben (braungelbes Glas) :
11,7 Proc. FeO und hiernach glaube ich,
nicht oder in nur sehr geringer Menge
kann.

Die Alkalibestimmung ist nicht wiederh-
bemerkt werden, daß das Natron etwas Li

Die hauptsächlichste Differenz fällt der 7
die früher im Mittel zu 36,17 Proc. direct
Auch jetzt wurden nahe kommende Gröfse

in a 34,46 in b 3
erhalten.

Nachstehend die procentische Zusammen-
moniakniederschlags beider Analysen, wobei
dem Glühen nochmals ausgewaschen war.

	a.	b.
Si O ²	1,59	
Mg O	1,83	2,06
Mn ³ O ⁴	6,13	6,45
Fe O ₃	25,18	24,50
Al O ³	69,84 ¹⁾	73,07
	<u>104,57</u>	<u>106,08.</u>

Hiernach darf für den T. von Sarapulsk folgende Zusammensetzung angenommen werden:

			At.	
H ² O	1,81	=	H 0,20	20
K ² O	0,33		K 0,28	0,7
Na ² O (Li)	2,37		Na 1,76	8,0
Mg O	1,06		Mg 0,63	2,6
Mn O	2,68		Mn 2,08	3,8
Fe O	10,30		Fe 8,01	14,3
Al O ³	31,53		Al 16,77	30,8
(B ² O ³)	11,62		B 3,31	30
Si O ²	38,30		Si 17,90	64
	<u>100.</u>			

Es sind also die At. von

	angenommen
Al : Si = 1 : 2,08	= 1 : 2
B : Al = 1 : 1	1 : 1
'' R : Al = 1 : 1,54	1 : 1,5
' R : '' R = 1 : 2,4	1 : 2

Ein Drittsilikat erheischt dann

$$\text{' R} : \text{H} = 1 : 4.$$

Formel des vorigen.

1) Abermals aufgelöst und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt = 69,0.

K : Na = 1 : 11. Mg : Mn : Fe =

4 H	= 4	=	H ² O	
$\frac{1}{19}$ K	3,25		K ² O	
$\frac{11}{23}$ Na	21,08		Na ² O	
$\frac{1}{4}$ Mg	6		Mg O	
$\frac{2}{55}$ Mn	20,62		Mn O	2,10
$\frac{11}{56}$ Fe	77		Fe O	10,14
3 Al	163,8		Al O ³	31,51
3 B	33		B ² O ³	10,75
6 Si	168		Si O ²	36,86
30 O	480			100.
	<u>976,75.</u>			

No, 24.

Blauer Turmalin von Goshen, Massachusetts.

Bruchstück eines größeren Krystalls; die Masse scheinbar sehr rein, an dünnen Kanten blau durchscheinend. Pulver graublau.

V.-G. = 3,203.

Durch starkes Glühen sintert er sehr zusammen, wird dunkelbraun und verliert 3,33 Proc. Durch längeres Erhitzen tritt wieder eine Gewichtszunahme ein, wohl in Folge der Oxydation von Eisenoxydul; der Verlust betrug dann nur 2,98 Proc.

Analysen: 1, 2 und 3 mit kohlensaurem Natron; 4. des geglühten mit Fluorwasserstoffsäure, auf ungeglühten berechnet; 5. Bestimmung des Eisenoxyduls im Boraxglas.

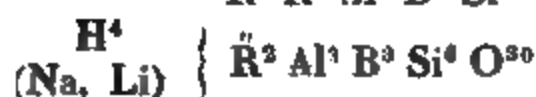
	1.	2.	3.	4.	5.
Borsäure		10,65			
Kieselsäure	36,13	36,13	36,40		
Thonerde	33,60	32,87	33,57		Fe O
Eisenoxyd	13,09	13,38			13,87
Manganoxydul	1,20	1,40	1,15		14,02
Magnesia	0,51	0,70	0,68		
Lithion				0,84	
Natron				1,75	
Kali				0,40	
Fluor			0,82		

ebst der Glühverlust aus Wasser und Fluorkiesel,
 $0,82 \text{ Fl} = 1,12 \text{ Si Fl}^4$ und es bleiben für Wasser
 $,12 = 2,21 \text{ Proc.}$ Das Mittel ist dann

				At.
er	2,21	= H	0,245	24,5
	0,40	K	0,332	0,85
1	1,75	Na	1,3	5,65
a	0,84	Li	0,392	5,6
sia	0,63	Mg	0,38	1,6
noxydul	1,25	Mn	0,97	1,8
oxydul	11,95	Fe	9,29	16,6
rde	33,35	Al	17,74	32,5
ure	10,65	B	3,35	30,5
säure	36,22	Si	16,90	60,4
	<u>99,25</u>			

st das Atomverhältnifs

Al : Si	= 1 : 1,84	= ^{angenommen} 1 : 2
B : Al	= 1 : 1,07	1 : 1
Ř : Si	= 1 : 3,0	1 : 3
Ř : Al	= 1 : 1,6	1 : 1,5
Ř : Ř	= 1 : 1,67	1 : 2.



4 H	= 4,0	= H ² O	3,50
$\frac{1}{13}$ K	2,6	K ² O	0,32
$\frac{7}{13}$ Na	10,7	Na ² O	1,49
$\frac{7}{13}$ Li	3,3	Li ² O	0,72
$\frac{1}{13}$ Mg	4	Mg O	0,68
$\frac{1}{13}$ Mn	9,2	Mn O	1,22
$\frac{1}{13}$ Fe	93,3	Fe O	12,35
3 Al	163,8	Al ² O ³	31,67
3 B	33	B ² O ³	11,01
6 Si	168	Si O ²	37,04
30 O	480		<u>100.</u>
	<u>971,9.</u>		

No. 25.

watzer Turmalin (Eisen-Turmalin) von S. Pietro auf Elba.

nne glänzende Prismen, in feinen Splittern theils
h, theils bräunlich durchscheinend. Geben ein graues

Glühverlust = 2,54 Proc.

Fluor = 0,47 Proc. = 0,64 Si F^l.

Analyse mit kohlensaurem Natron; b) mit Fluor-
stoffsäure.

	a	b
Si O ²	37,14	
Al O ³	34,00	34,30
Fe O	10,52	
Mn O	2,00	1,75
Mg O	1,72	1,64
Li ² O		0,32
Na ² O		2,50
K ² O		0,75

draus folgt:

				At.
H ² O	1,90	= H	0,21	
K ² O	0,75	K	0,62	1,6
Na ² O	2,30	Na	1,70	7,4
Li ² O	0,32	Li	0,15	2,0
Mg O	1,68	Mg	1,01	4,2
Mn O	1,87	Mn	1,45	2,6
Fe O	10,52	Fe	8,18	14,6
Al O ³	34,15	Al	18,17	33
(B ² O ³)	9,37	B	2,95	27
Si O ²	37,14	Si	17,33	62
	100.			

	angenommen
Al : Si = 1 : 1,87	1 : 3
B : Al = 1 : 1,2	1 : .
Ř : Al = 1 : 1,5	1 : 1,5
Ř : Ř = 1 : 1,95	1 : 2.

Formel des vorigen.



4 H	=	4	=	H ² O	3,70
$\frac{1}{6}$ K		6,5		K ² O	0,80
$\frac{2}{3}$ Na		15,33		Na ² O	2,12
$\frac{1}{6}$ Li		1,16		Li ² O	0,26
$\frac{3}{8}$ Mg		9		Mg O	1,55
$\frac{1}{4}$ Mn		13,75		Mn O	1,83
$\frac{11}{8}$ Fe		77		Fe O	10,19
3 Al		163,8		Al O ³	31,68
3 B		33		B ² O ³	10,81
6 Si		168		Si O ²	37,06
30 O		480			100.
		<hr/>			
		971,54			

No. 25 a.

Dunkler Turmalin (Magnesia-Eisen-Turmalin) von Elba.

Lose Krystallbruchstücke, dicke Prismen, zum Theil grün oder braun durchscheinend, im Ganzen den früher (No. 22) analysirten ähnlich.

Glühverlust = 3,34 Proc.

Fluor = 0,98 Proc. = 1,34 Si Fl⁴

Fe O im Boraxglas = 6,5 Proc.

Unter Annahme des früher gefundenen Alkaligehalts ist die Zusammensetzung:

				At.
H ² O	2,00	=	H	0,22
K ² O	0,38		K	0,31
(Li) Na ² O	2,04		Na	1,51
Ca O	0,30		Ca	0,21
Mg O	4,30		Mg	2,58
Mn O	3,59		Mn	2,78
Fe O	5,43		Fe	4,22
Al O ³	33,19		Al	17,66
(B ² O ³)	10,53		B	3,31
Si O ²	38,24		Si	17,18
	<hr/>			
	100.			

At.

0,8 }
6,6 } 7,4

0,5 }
10,8 }
5,0 } 23,8
7,5 }

32,3

30

61,3

$$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 1,9$$

$$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1,1$$

$$\text{R} : \text{Al} = 1 : 1,36$$

$$\text{R} : \text{R} = 1 : 3,2.$$

Die Analyse stimmt nicht mit der einer ~~einigen~~ ~~Substanz~~ ~~Abänderung~~ überein. Die geglühte Masse zeigte deutlich, daß die Substanz zum Theil Magnesia-Eisen-Turmalin war, denn dieser war zu einer schwarzen Masse geschmolzen oder gesintert. Dazwischen aber befanden sich zahlreiche weisse Parthien, wie sie der hellgrüne Turmalin von Elba liefert.

Die Turmaline No. 22 bis 25, sämmtlich Eisen-Turmaline, unterscheiden sich von den vorhergehenden durch das Atomverhältniß

$$\text{R} : \text{Al} = 2 : 3,$$

welches sich auch dann noch deutlich ergeben würde, wenn der Thonerdegehalt hie und da etwas zu hoch ausgefallen seyn sollte. Da $\text{Al} : \text{Si}$ auch hier $= 1 : 2$ ist, so muß $\text{R} : \text{Si} = 1 : 3$ und nicht wie früher $= 1 : 2$ seyn, was sämmtliche Analysen zweifellos darthun.

Als Drittsilikate müssen diese vier Abänderungen durch



bezeichnet werden, d. h. es muß $(\text{H}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}) : \text{R} = 5 : 2$ seyn. In den Analysen fehlt es nun immer an den einwerthigen Elementen, höchstens stellt sich das Verhältniß $2 : 1$ heraus. Dieser Umstand darf aber, wie ich glaube, nicht hindern, diese vier Turmaline gleich allen anderen als Drittsilikate zu betrachten, wenn man dabei berücksichtigt, daß sowohl die Angriffe, welchen ein Silikat auf seiner Lagerstätte ausgesetzt ist, als auch die Analyse einen Verlust an den einwerthigen Elementen zur Folge haben.

No. 26. (23.)

Grüner Turmalin von Elba.

Nur eine Kieselsäurebestimmung bei Gelegenheit der früheren Untersuchung, überhaupt die genaue Feststellung des Atomverhältnisses der Hauptbestandtheile machte neue Versuche nöthig. Hierbei wurde das Fluor direkt = 0,50 Proc. bestimmt. Ferner ergaben zwei Versuche mit dem fast farblosen Boraxglas 1,86 und 1,66 Proc. Fe O. Kalk fand sich gar nicht, dagegen $2\frac{1}{3}$ Proc. mehr Thonerde, so dafs es scheint, als sey in den älteren Analysen der Rest derselben beim Fe, Mn, Mg geblieben und auch der Kalkniederschlag nichts als Thonerde gewesen.

Das Resultat der neuen Versuche ist:

Kieselsäure	37,74	
Thonerde	41,89	
Eisenoxyd	1,65	= Fe O 1,385
Manganoxydul	2,51	
Magnesia	0,41	

Wenn 0,5 Fluor = 0,68 Si Fl⁴, und der Glühverlust dieses T. = 3,28 Proc., so sind $3,28 - 0,68 = 2,6$ H² O vorhanden.

Setzen wir die Alkalien der früheren Analyse in die neue, so erhalten wir:

				At.
H ² O	2,60	=	H	0,29
K ² O	0,34		K	0,28
Na ² O	2,40		Na	1,78
Li ² O	0,74		Li	0,345
Mg O	0,41		Mg	0,246
Fe O	1,38		Fe	1,07
Mn O	2,51		Mn	1,945
Al O ³	41,89		Al	2,28
(B ² O ³)	9,99		B	3,14
Si O ²	37,74		Si	1,7,51
	<u>100.</u>			

At.

29

0,7

7,7

4,9

1,0

1,9

3,5

40,8

28,5

63

63

ist:

		angenommen
Al : Si	= 1 : 1,5	1 : 1,5
B : Al	= 1 : 1,4	1 : 1,5
R̄ : Al	= 1 : 6,5	1 : 6
R̄ : R̄	= 1 : 2,06	1 : 2

Annahme eines Drittelsilikats muß $H : R̄ = 1 : 1$

es folgt für diesen T. die Formel



ciell:



Berechnung.



2 H	= 2	= H ³ O	1,26
0,11 K	4,3	K ² O	0,36
1,12 Na	25,76	Na ² O	2,42
0,77 Li	5,4	Li O	0,80
0,15 Mg	3,6	Mg O	0,43
0,31 Fe	17,36	Fe O	1,56
0,54 Mn	29,7	Mn O	2,67
6 Al	327,6	Al O ³	43,00
4 B	44	B ³ O ³	9,78
9 Si	252	Si O ³	37,72
45 O	720		100.
	1431,72.		

No. 27. (29.)

Rother Turmalin von Schaitansk.

Möhverlust = 3,45 liegt sehr nahe dem des rothen
s von Elba. Unter Annahme von 0,7 Proc. Fluor
i Fl⁴ kommen $3,45 - 0,96 = 2,49 H^3 O$ in Rech-

				At.	
H ² O	2,49	=	H	0,27	27
K ² O	0,21		K	0,17	0,4
Na ² O	1,53		Na	1,135	5,0
Li ² O	0,48		Li	0,224	3,2
CaO	0,62		Ca	0,44	1,0
MgO	1,62		Mg	0,74	3,0
MnO	1,53		Mn	1,19	2,0
AlO ³	43,97		Al	23,39	42,9
(B ² O ³)	9,29		B	2,92	26,6
SiO ²	38,26		Si	17,86	63,8
	<u>100.</u>				

Hier ist:

		angenommen
Al : Si = 1	: 1,49	1 : 1,5
B : Al = 1	: 1,6	1 : 1,5
R̈ : Ṙ = 1,4 : 1		1,33 : 1

R̈ = 2Ṙ gesetzt,

$$\text{R̈} : \text{Al} = 1 : 2,08 \quad 1 : 2.$$

Dann muß H : R = 1 : 1 seyn.

Formel:



$$\text{K} : \text{Na} : \text{Li} = 1 : 12 : 8 \quad - \quad \text{Ca} : \text{Mg} : \text{Mn} = 1 : 3 : 2.$$

3H	= 3	=	H ² O	1,93
$\frac{1}{21}\text{K}$	1,86		K ² O	0,16
$\frac{4}{7}\text{Na}$	13,14		Na ² O	1,26
$\frac{8}{21}\text{Li}$	2,67		Li ² O	0,41
$\frac{1}{6}\text{Ca}$	6,66		CaO	0,66
$\frac{1}{2}\text{Mg}$	12		MgO	1,43
$\frac{1}{3}\text{Mn}$	18,33		MnO	1,69
6Al	327,6		AlO ³	43,93
4B	44		B ² O ³	10,00
9Si	252		SiO ²	38,53
45O	720			<u>100.</u>
	<u>1401,26.</u>			

No. 28. (23.)

Rother Turmalin von Paris in Maine.

In dieser Abänderung wurden neu bestimmt: 1) das Fluor; 2) die Borsäure; 3) die übrigen Bestandtheile mit Ausnahme der Alkalien.

Aus den gefundenen 1,18 Proc. Fluor (aus einem Ca Fl^2 berechnet, dessen Ca besonders ermittelt wurde) berechnen sich 1,61 Si Fl^4 , und folglich $3,61 - 1,61 = 2,00 \text{ H}^2 \text{ O}$.

Das Resultat der neuen Versuche ist:

Fluor	1,18
Wasser	2,00
Kieselsäure	37,27
Borsäure	9,975
Thonerde	41,58
Manganoxydul	1,94
Magnesia	0,39
Kalk	0,45.

Fügt man das Mittel der früheren Si-, Al- und Alkali-bestimmungen hinzu, so enthält dieser Turmalin:

				At.
$\text{H}^2 \text{ O}$	2,00	=	H 0,22	22
$\text{K}^2 \text{ O}$	0,68		K 0,565	1,4
$\text{Na}^2 \text{ O}$	2,60		Na 1,93	8,4
$\text{Li}^2 \text{ O}$	1,17		Li 0,546	7,8
Ca O	0,45		Ca 0,32	0,8
Mg O	0,39		Mg 0,23	1,0
Mn O	1,94		Mn 1,50	2,7
Al O^3	42,63		Al 22,68	41,5
$(\text{B}^2 \text{ O}^3)$	9,975		B 3,135	28,5
Si O^2	38,19		Si 17,82	63,7
	<u>100,02.</u>			

Hier ist:

	angenommen
$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 1,53$	1 : 1,5
$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1,46$	1 : 1,5
$\text{R} : \text{R} = 1 : 4$	1 : 4

Formel:



Berechnung:



6 H	=	6,0	=	H ² O	1,92
0,3 K		11,7		K ² O	0,50
1,85 Na		42,55		Na ² O	2,04
1,85 Li		12,95		Li ² O	1,00
0,2 Ca		8		Ca O	0,40
0,2 Mg		4,8		Mg O	0,28
0,6 Mn		33,0		Mn O	1,52
12 Al		655,2		Al O ³	43,86
8 B		88		B ² O ³	10,00
16 Si		504		Si O ²	38,48
90 O		1440			100.
		2806,2.			

No. 29. (30.)

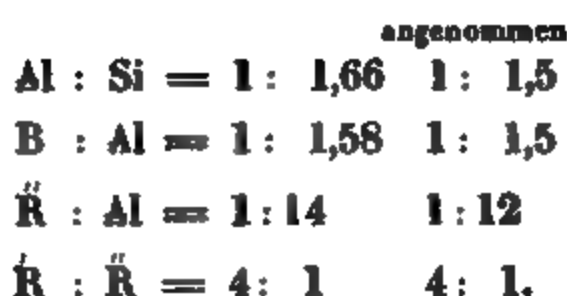
Rother Turmalin von Rozena.

Da dieser T. wahrscheinlich schon eine anfangende Ver-
 rung in Lepidolith erfahren hat, so mag eine Discus-
 der früheren Resultate genügen.

er verlor beim Glühen im Mittel 3,76 und gab 1,19
 . Fluor, so daß 2,57 H² O in Rechnung kommen und
 Zusammensetzung ist:

				At.	
H ² O	2,57	=	H	0,28	
K ² O	2,17		K	1,80	4,6
Na ² O	1,37		Na	1,02	4,4
Li ² O	0,41		Li	0,19	2,7
Mg O	0,61		Mg	0,36	1,5
Mn O	0,95		Mn	0,73	1,4
Al O ³	41,83		Al	22,25	41
(B ² O ³)	8,93		B	2,80	20
Si O ²	41,16		Si	19,21	68
	100.				

Hier ist



Wenn man diese Verhältnisse annimmt, so ist der
von Rozena



6 H	= 6	= H ² O	1,91
1,5 K	58,5	K ² O	2,49
1,5 Na	34,5	Na ² O	1,64
Li	7	Li O	0,53
0,5 Mg	12	Mg O	0,71
0,5 Mn	27,5	Mn O	1,25
12 Al	653,2	Al O ³	43,46
8 B	88	B ³ O ³	9,88
18 Si	504	Si O ³	38,13
90 O	1440		100.
	<u>2832,7.</u>		

No. 30 (27).

Farbloser (röthlicher) Turmalin von Elba.

a. Bestimmung von Fl, Si, Al, Mg, Mn.



b. Bestimmung des B.



In 100:

		Mittel der früheren Versuche	Mittel beider
Fl	0,70		
Si O ²	38,44	39,27	38,85
B ² O ³	9,52	7,87	
Al O ³	43,68	44,41	44,05
Mn O	0,92	0,58	
Mg O	0,20	0,78	
		Li ² O 1,22	
		Na ² O 2,00	
		K ² O 1,30.	

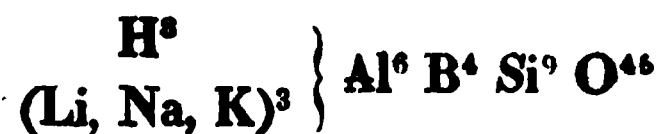
Der Glühverlust war = 3,37 Proc. Da 0,7 Fl = 0,96 Si Fl⁴, so bleiben für H² O 2,41, und die Zusammensetzung ist:

			At.	
H ² O	2,41	= H	0,268	26,8
K ² O	1,30	K	1,08	2,8
Na ² O	2,00	Na	1,48	6,5
Li ² O	1,22	Li	0,57	8,1
Mg O	0,20	Mg	0,12	0,5
Mn O	0,92	Mn	0,71	1,3
Al O ³	44,05	Al	23,43	42,9
(B ² O ³)	9,52	B	2,99	27,2
Si O ²	38,85	Si	18,13	64,8
	<u>100,47.</u>			

Also

		angenommen
Al : Si	= 1 : 1,51	1 : 1,5
B : Al	= 1 : 1,57	1 : 1,5
R ¹) : Al	= 1 : 2,04	1 : 2
R ¹ : Si	= 1 : 3,09	1 : 3
R ¹ : H	= 1 : 1,28	1 : 1.

Formel:

1) Einschließlich R'' = 2 R¹.

Nach der Analyse ist:



3 H	= 3	= H ² O	1,92
$\frac{6}{12}$ K	16,25	K ² O	1,40
$\frac{6}{23}$ Na	19,166	Na ² O	1,84
$\frac{6}{7}$ Li	8,75	Li ² O	1,34
$\frac{6}{24}$ Mg	2	Mg O	0,24
$\frac{6}{55}$ Mn	9,166	Mn O	0,84
6 Al	327,6	Al O ³	43,92
4 B	44	B ² O ³	9,98
9 Si	252	Si O ²	38,52
45 O	720		<u>100.</u>
<hr/>			
1401,932.			

Die Rechnung stimmt, wie man sieht, mit den Analysen sehr gut überein. Wenn letztere durch ein Mehr von 0,5 Proc. chemisch gebundenen Wassers abweichen, so muß man bedenken, daß dessen Menge unter der Voraussetzung gefunden ist, daß beim Glühen außerdem nur Fluorkiesel entweicht.

Das Atomverhältniß B : Si = 4 : 9 möchte man vielleicht einfacher, = 1 : 2 erwarten. Hierzu ist aber zu bemerken, daß dies Verhältniß auf 38,5 Si O² 11,2 B² O³ bedingt. Nun hat die ältere Borsäurebestimmung allerdings nur 7,06 Proc. ergeben, die Wiederholung aber nach einer bessern Methode, wobei 2½ Proc. mehr erhalten wurden, zeigt, wie gegründet die Zweifel waren, welche ich schon damals gegen die directe Borbestimmung äußerte ¹⁾.

Die Turmaline No. 26 bis 30 bilden die zweite Abtheilung der Gruppe, in welcher Al : Si = 2 : 3 ist. Die Analysen stellen diese Proportion mit großer Schärfe fest (wobei der T. von Rozena natürlich nicht in Anschlag kommen kann).

1) A. a. O. Bd. 80, S. 466.

Qualitativ weichen diese farblosen, grünlichen, röthlichen oder rothen durchsichtigen T. dadurch von den übrigen ab, dafs sie *eisenfrei* und wesentlich lithionhaltig ¹⁾ sind. Bloss der grünliche Turmalin von Elba enthält 1 Proc. Eisen.

Ganz besonders aber zeichnet sich diese Abtheilung durch das Zurücktreten der zweiwerthigen Elemente aus. In der ersten Abtheilung fand das Umgekehrte statt, auf 1 At. der Alkalimetalle kamen 2 bis 6 At. der \ddot{R} , während wir hier haben:

$$\begin{array}{rcl} & (K, Na, Li) : \ddot{R} & \\ \text{in No. 27} & = 1,4 : 1 & \\ & 26 & = 2 : 1 \\ & 28. 29 & = 4 : 1 \\ & 30 & = 9,7 : 1. \end{array}$$

Man könnte sie deshalb *Alkali-Turmaline* nennen.

Wo die Borsäure direct bestimmt wurde (in No. 28 und 30), ergibt sich $B : Al = 2 : 3$, und dasselbe Verhältniß folgt auch für die übrigen, wo jene aus der Differenz ermittelt wurde.

Verwandelt man die stets kleine Menge der zweiwerthigen (Mn, Mg etc.) in ihr Aeq. einwerthiger Elemente, und bezeichnet sie mit \acute{R} , so hat man

$$\begin{array}{rcl} & \acute{R} : Al & \\ \text{No. 28} & = 1 : 1,5 & \\ & 26 & = 1 : 1,6 \\ & 27. 30 & = 1 : 2 \\ & 29 \quad 1 & = 1 : 2,3. \end{array}$$

In früheren Zeiten würde man diese Differenzen unerklärt gelassen oder den einzelnen Gliedern eine verschiedene Constitution zugeschrieben haben. Setzt man aber voraus, dafs in dem Mineral noch ein \acute{R} enthalten ist, der

1) Li ist auch in vielen T. der ersten Abtheilung enthalten, quantitativ bestimmbar aber nur in No. 24 und 25.

Wasserstoff, und zieht diesen mit in Rechnung, so erhält man:

$$\begin{aligned} & \text{R} : \text{Al} \\ \text{No. 26} &= 1,3 : 1 \\ &27 = 1,1 : 1 \\ &28 = 1,1 : 1 \\ &29 = 1,1 : 1 \\ &30 = 1,1 : 1 \\ &\text{Oder } 1 : 1. \end{aligned}$$

Es liegt also in dieser Abtheilung ein faktischer Beweis für die Gegenwart des Wasserstoffs in der Turmalinzusammensetzung.

Ist nun

$$\text{Al} : \text{Si} = 2 : 3$$

$$\text{B} : \text{Al} = 2 : 3$$

$$\text{R} : \text{Al} = 1 : 1,$$

so ist der allgemeine Ausdruck für die zweite Abtheilung

$$\text{R}^6 \text{Al}^6 \text{B}^4 \text{Si}^9 \text{O}^{48} = \left\{ \begin{array}{l} \text{R}^6 \text{Si} \text{O}^6 \\ 2 \text{B}^2 \text{Si} \text{O}^6 \\ 6 \text{Al} \text{Si} \text{O}^6 \end{array} \right\}$$

Der Typus dieser Abtheilung ist der schöne Turmalin von Elba No. 30, dessen blaß röthliche Krystalle zum Theil ganz farblos sind. Er enthält nur 0,7 Proc. Mn und 0,1 Mg, und stellt wahrscheinlich in seinen ungefärbten Theilen einen reinen Alkali-Turmalin dar.

Noch viel weniger hat sich ein T. gefunden, der frei oder fast frei von einwerthigen Elementen wäre, ein solcher müßte

$$\text{R}^3 \text{Al}^2 \text{B}^2 \text{Si}^4 \text{O}^{20} = \left\{ \begin{array}{l} \text{R}^3 \text{Si} \text{O}^6 \\ \text{B}^2 \text{Si} \text{O}^6 \\ 2 \text{Al} \text{Si} \text{O}^6 \end{array} \right\}$$

seyn.

Die beiden letzten Formeln bezeichnen die Normalglieder der beiden Turmalinabtheilungen.

No. 31. (25.)

Grüner Turmalin aus Brasilien.

Mit dieser durch ihre Farbe, Durchsichtigkeit und Härte ausgezeichneten Abänderung habe ich neuerlich wiederholte Untersuchungen angestellt.

Der Gehalt an *Fluor* wurde dabei = 0,705 Proc. gefunden.

Der *Glühverlust*, früher zu 2,92 Proc. bestimmt, ergab sich bei einer Wiederholung = 3,19 Proc., und das grobe grüne Pulver war in eine stark gesinterte graugrüne Masse verwandelt.

Wenn 0,705 Fl = 0,965 Si Fl⁴ sind, so sind 3,19 — 0,96 = 2,23 H² O vorhanden.

Zwei Analysen mit kohlensaurem Alkali (*a* und *b*) und eine mit H Fl (*c*) mögen hier den Resultaten der früheren gegenübergestellt werden:

	früher	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Si O ²	38,55	38,01	37,55	
Al O ³	37,8 — 39,0	35,60	37,83	38,83
Fe O	6,61	5,58	5,56	5,55
Mn O	0,73	1,37	1,01	1,42
Mg O	0,73	0,96	1,07	
Li ² O	1,20			1,39
Na ² O	2,37			2,05
K ² O	0,37			0,48

Als Mittel folgt:

			At.	
H ² O = 2,23	=	H 0,25		
K ² O 0,42		K 0,35	0,9	} 16,7
Na ² O 2,21		Na 1,64	7,1	
Li ² O 1,30		Li 0,61	8,7	
Mg O 0,92		Mg 0,55	2,3	} 12,0
Mn O 1,13		Mn 0,88	1,6	
Fe O 5,83 ¹⁾		Fe 4,53	8,1	
Al O ³ 37,81 ²⁾		Al 20,11		36,8
(B ² O ³) 10,09		B 3,17		29
Si O ² 38,06		Si 17,76		63,4
	100.			

1) A Mitscherlich fand 6,74 Proc.

2) Direct bestimmt.

Der brasilianische T. gehört zu den reinsten, seine Durchsichtigkeit und Härte sind vollkommen. Die wiederholten Analysen dürften grössere Fehler ausschliessen, ihre Berechnung sollte also zu ganz bestimmten Resultaten führen.

Nun finden wir hier das fundamentale Verhältniss $\text{Al} : \text{Si}$ weder $= 1 : 2$ noch $= 2 : 3$, sondern dazwischen liegend, denn $36,8 : 63,4$ ist $= 1 : 1,7$. Will man dieses Mittel nicht gelten lassen, so folgt aus

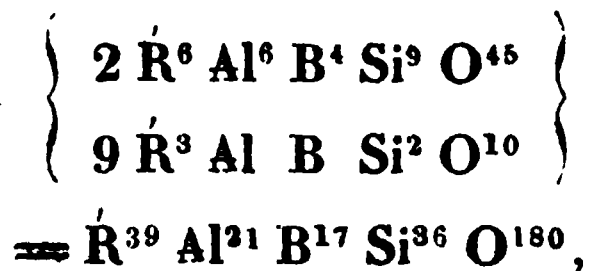
d. Minim. d. AlO^3 u. d. Maxim. d. SiO^2 1. 1,85

d. Maxim. „ „ Minim. „ 1 : 1,65.

Wer aber dennoch zweifelt, ob wir es nicht mit den Verhältnissen $1 : 2$ oder $2 : 3$ zu thun haben, möge sich die Mühe nehmen, die Rechnung unter dieser Annahme durchzuführen, er wird dann finden, daß, wenn AlSi^2 in diesem T. steckte, schon das Minimum der gefundenen Thonerde 41,6 Proc. Kieselsäure, und das Maximum der letzteren nur 32,9 Thonerde erfordern würde, d. h. meine Bestimmungen jedes dieser beiden Körper müßten um mindestens 3 Proc. zu groß oder zu klein seyn.

Wenn andererseits Al^2Si^3 vorhanden wäre, so würde der höchste Thonerdegehalt (39 Proc.) doch nur 34,2 Proc. Kieselsäure bedingen, überhaupt aber letztere weniger betragen als jene, wovon gar nicht die Rede seyn kann.

Ich glaube also überzeugend dargethan zu haben, daß der T. aus Brasilien weder der ersten noch der zweiten Abtheilung angehört. Aber er vereinigt gleichsam die Charaktere beider in sich. Sein Gehalt an Eisen (Mn, Mg) erinnert an die erste, das Lithion und seine physikalischen Eigenschaften reihen ihn in die zweite ein. Es ist daher der nächstliegende Gedanke, ihn für eine isomorphe Mischung aus beiden zu halten, und es entspricht den gefundenen Werthen ganz gut, wenn man annimmt, die Zusammenlagerung sey im Verhältniss äquivalenter Mengen erfolgt, d. h.



dann muß:

Al : Si = 7 : 12 = 1 : 1,714	gefunden 1 : 1,72
B : Al = : 1,235	1 : 1,27.

Mit den Analysen stimmt ferner die Theilung der 39 \dot{R} in $H^{15} \dot{R}^{10} \ddot{R}^7$ sehr gut, weil dann

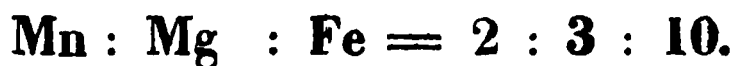
$\ddot{R} : Al = 1 : 3$	gefunden 1 : 3,06
$\dot{R} : \ddot{R} = 1,43 : 1$	1,4 : 1
$H : \dot{R} = 1,5 : 1$	1,5 : 1

so daß die specielle Formel



ist:

Berechnung:



15	H	=	15	=	H ² O	2,35
0,56	K	=	21,67		K ² O	0,45
4,44	Na	=	102,2		Na ² O	2,40
5	Li	=	35		Li ² O	1,30
1,4	Mg	=	33,6		MgO	0,98
0,94	Mn	=	51,3		MnO	1,16
4,66	Fe	=	261,3		FeO	5,85
21	Al	=	1146,6		AlO ³	37,53
17	B	=	187		B ² O ³	10,36
36	Si	=	1008		SiO ²	37,62
180	O	=	2880			100.
			<u>5741,67.</u>			

No. 32. (26.)

Grüner Turmalin von Chesterfield.

Diese Abänderung ist im folgenden vollständig neu untersucht.

1. *Glühverlust* = 3,06 Proc. Das grobe Pulver war eine stark gesinterte grüngraue Masse geworden, in welcher durch die Lupe einige Quarzkörner sich bemerken ließen.

2. *Fluorbestimmung*. Sie ergab 0,55 Proc., welche, 0,75 Si Fl⁴ entsprechend, mit Rücksicht auf 3,06 Proc. Glühverlust auf 2,31 H² O führen.

3. *Borsäurebestimmung*. Aus dem K B Fl⁴ folgen 9,73 Proc. B² O³.

4. Zwei Analysen, a) mit kohlensaurem Alkali und b) mit H Fl, deren Resultat ist:

	a.	b.
Si O ²	41,84	
Al O ³	34,32	35,67 (beide direct bestimmt)
Fe O ²	6,33	6,65
Mn O	0,86	0,68
Mg O	1,48	1,85
Ca O	0,27	0,42
Li ² O		1,24
Na ² O		2,85
K ² O		0,30

Es ist zu bemerken, daß dieser T. theilweise trübe, weich und in Glimmer verwandelt erscheint, so wie, daß die Substanz nicht ganz frei von Quarz war. Letzterem Umstande ist es zuzuschreiben, daß hier die Si O² noch mehr beträgt wie in den früheren Versuchen. Seine Farbe, sein V. G., sowie seine Zusammensetzung im Allgemeinen aber lassen keinen Zweifel, daß die Turmaline von Brasilien und von Chesterfield identisch sind. Die bei jenem, als dem reinen und frischen, gewonnenen Resultate müssen also hier berücksichtigt werden.

Zieht man aus sämtlichen Versuchen das Mittel, und

fügt die niedrigste Zahl für die Si O^2 hinzu, so erhält man:

					At.
H^2O	2,31	=	H	0,26	
K^2O	0,47		K	0,39	1
Na^2O	2,47		Na	1,83	8
Li^2O	0,72		Li	0,336	4,8
CaO	0,50		Ca	0,36	0,9
MgO	1,38		Mg	0,83	3,4
MnO	0,78		Mn	0,60	1,1
FeO	6,38		Fe	4,96	9
AlO^2	36,80		Al	19,577	36
B^2O^2	9,73		B	3,06	28
Si O^2	40,09 (38,46)		Si	18,71 (17,95)	67 (64)
	101,63				

Dann ist:

$$\text{Al} : \text{Si} = 1 : 1,8 \text{ (1,77)}$$

$$\text{B} : \text{Al} = 1 : 1,28$$

$$\text{B} : \text{Si} = 1 : 2,4$$

$$\text{R} : \text{Al} = 1 : 2,5$$

$$\text{R} : \text{R} = 1 : 1.$$

Wird das erste Verhältniß gleich wie beim brasilianischen Turmalin $= 7 : 12 = 1 : 1,714 \dots$ angenommen, so wie

$$\text{R} : \text{Al} = 1 : 2,625$$

$$\text{R} : \text{R} = 1 : 1$$

so folgt die fast identische Formel ¹⁾



deren Berechnung, wenn

$$\text{K} : \text{Na} : \text{Li} = 1 : 8 : 5$$

$$\text{Ca} : \text{Mn} : \text{Mg} : \text{Fe} = 1 : 1 : 3 : 9$$

ist, ergibt:

1) Ganz reines Material dürfte wohl die vollkommene Gleichheit beider Turmaline ergeben.

15	H	=	15	=	H ² O	2,34
0,57	K	=	22,23		K ² O	0,47
4,57	Na	=	105,11		Na ² O	2,46
2,86	Li	=	20		Li ² O	0,74
0,57	Ca	=	22,8		Ca O	0,55
1,71	Mg	=	41		Mg O	1,19
0,57	Mn	=	31,35		Mn O	0,70
5,15	Fe	=	288,4		Fe O	6,43
21	Al	=	1146,6		AlO ³	37,36
17	B	=	187		B ² O ³	10,31
36	Si	=	1008		Si O ²	37,45
180	O	=	2880			100.
						<hr/>
						5767,49.

III. *Ueber Emission, Absorption und Reflexion der bei niedriger Temperatur ausgestrahlten Wärmearten; von G. Magnus.*

(Schluss von S. 457.)

Gegen diesen zweiten Theil der Abhandlung, deren erster auf S. 431 dieses Bandes sich findet, hat Hr. Knoblauch einen besonderen Angriff gerichtet, S. 282 d. B. Er erwähnt darin zunächst, daß ich früher seine Arbeiten der Akademie mitgetheilt und daß er mir seine Dissertation dedicirt habe. Weshalb Hr. Knoblauch dies hervorhebt, weiß ich nicht, vermute aber, um den Fehler, den ich nach seiner Ansicht begangen habe, seine Arbeiten nicht zu kennen oder nicht erwähnt zu haben, greller hervortreten zu lassen.

Die Methode, welche Hr. K. als sein fünftes Prüfungsmittel der Wärme bezeichnet, nämlich die Durchstrahlung verschiedener diathermaner Substanzen, kann nicht entscheiden, ob die Wärme einfach ist. Die Einfarbigkeit der von einem Körper ausgestrahlten Wärme kann nur nachgewiesen werden durch Bestimmung des Brechungsexponenten oder dadurch, daß dieselbe vollkommen absorbirt wird durch eine Substanz, welche alle anderen Wärmearten vollkommen durchläßt; dies muß nach dem Kirchhoff'schen Satze die gleichartige Substanz seyn. Aber auch diese wird

nur dann so wirken, wenn die Temperaturverschiedenheit nicht zu groß ist; sonst ist es wahrscheinlich, daß die erwärmte Substanz noch andere Wärmearten aussendet als die nicht erwärmte aussendet und absorbiert, so scheint es sich z. B. mit dem Sylvin zu verhalten.

Die Versuche der Hrn. K. über Reflexion sind mit einem Argand'schen Brenner und anderen Wärmequellen angestellt, die eine große Mannigfaltigkeit von Strahlen aussenden, von denen gewisse durch die *diffus* reflectirenden Substanzen absorbiert werden, so daß man die übrigen reflectirt erhält. Diese in alle Lehrbücher übergegangene Thatsache zu erwähnen schien mir nicht angemessen, da es sich bei meinen Versuchen um *regelmäßige* Reflexion von Strahlen handelte, die von einer Substanz ausgehen, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen aussendet.

II. Ueber die Reflexion der Wärme.

Einleitung.

Nachdem es gelungen war, die Wärme verschiedener bis 150° C. erhitzter Substanzen frei von den Strahlen der erhitzenden Flammen und anderer erwärmender Körper zu erhalten und es dadurch möglich geworden nachzuweisen, daß es Körper giebt, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen ausstrahlen, während die meisten eine größere Zahl aussenden, konnte man versuchen die Frage zu beantworten, ob die Körper auch in Bezug auf ihr Reflexionsvermögen ähnliche Besonderheiten zeigen, namentlich ob solche Verschiedenheiten, wie sie in Bezug auf Emission, Absorption und Durchgang der Wärme bei Körpern, die sich gegen das Licht ganz gleich verhalten, beobachtet sind, auch in Bezug auf die Reflexion der Wärme vorkommen. Früher war solche Untersuchung nicht möglich, weil sich voraussehen ließ, daß Unterschiede in dem Reflexionsvermögen nur dann bestimmt erkennbar seyn würden, wenn Strahlen von nur einer oder von einigen wenigen Wellenlängen zur Anwendung kommen, da, wenn aus einer großen Anzahl verschiedener Wellenlängen auch einzelne vorzugsweise reflectirt werden sollten, dadurch die gesammte reflectirte Menge nicht merklich gesteigert wird.

Strahlen, die sämmtlich von einer oder wenigen Wellenlängen sind, konnte man auch schon früher herstellen, entweder indem man einzelne Theile eines mit einem Steinsalz-zeugten Spectrums benutzte, oder indem man die einer Wärmequelle, die viele Wellenlängen aus-
B. die einer Lampe, durch Substanzen gehen liefs, Anzahl dieser Wellenlängen absorbirten. Allein nur sehr wenig Substanzen, welche Strahlen von einer oder von wenigen Wellenlängen durchlassen, und diese sind diese durchgelassenen ebenso wie die durch erhaltenen Strahlen von nur geringerer Inten-

si- dieser Schwierigkeit haben die HHrn. La Provonde Desains¹⁾ schon im Jahre 1849 gezeigt, dafs Wärme einer Locatelli'schen Lampe, je nachdem sie durch Glas oder durch Steinsalz gegangen war, von Gold, Silber und Platin verschiedene Mengen reflectirt werden, und zwar für alle reflectirenden Flächen durch Glas gegangenen weniger als von der durch

darauf haben Dieselben²⁾ mit der mittelst eines Prisms zerlegten Wärme einer Lampe umfangreiche Versuche veröffentlicht, bei denen sich ebenfalls zeigte, dafs die Reflexion der verschiedenen Theile des Spectrums verschieden reflectirt wird. Allein sie haben ohne Zweifel die geringe Intensität der auffallenden Wärme ihre Aufmerksamkeit auf die Reflexion durch metallische Oberflächen gelenkt. Jetzt, wo man in dem Steinsalz eine Substanz hat, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen aussendet, auch andere Körper kennt, die bei der Temperatur 0° C. eine beschränkte Zahl von Wellenlängen aussenden, war es möglich, die Versuche über die Reflexion auf nicht metallische Oberflächen auszudehnen.

Comptes rendus XXVIII, 501.

Annales de Chimie III. Ser., XXX, 159. Pogg. Ann. Ergänzungsband I, 411.

Versuche.

Die Art, wie die Versuche ausgeführt wurden, w
gende.

Die Platten, deren Wärme untersucht werden
wurden, wie bei den Versuchen über Emission und A
tion, mittelst der Aerolampe erwärmt, und die Strahlun
gen, wie bei jenen Versuchen, zunächst durch eine Oe
die sich in einem Schirm aus doppelten Metallwänd
fand. Sodann durch eine zweite Oeffnung, die in
ähnlichen Metallschirm angebracht war. Beide Schirm
und *CD* Fig. 8 Taf. III, waren 14^{cm} von einander er
Der erste *AB* war 7^{cm} von der Lampe. Die Oeffn
hatten bei den Versuchen, die in der Tabelle S. 588
theilt sind, 20^{cm} im Quadrat.

Auch hier war, wie bei den früheren Versuche
beweglicher Schirm *FG* zwischen der erhitzten Platt
dem ersten Diaphragma angebracht, außerdem aber no
zweiter *PR* zwischen beiden Diaphragmen. Beide v
gleichzeitig entfernt, wenn die Beobachtung stattfinden
Um dies leichter bewerkstelligen zu können, wa
Schirm *FG* so angebracht, daß er nur in die Höhe g
zu werden brauchte.

Hinter dem zweiten Diaphragma war eine hori
mit einer Kreistheilung versehene Platte *OQ*, die 3
Durchmesser hatte, so angebracht, daß sie etwas tie
der untere Rand der beiden Oeffnungen sich befand
um eine verticale Axe drehbar war, deren Verlängerung
die Verlängerung der die Mittelpunkte der beiden Oe
gen verbindenden Linie ging. Auf dieser Kreisscheit
eine dünne Platte *VW* befestigt, deren Mittellinie m
Durchmesser der Scheibe zusammenfiel. Auf derselb
fand sich die mit einem Conus versehene Thermosäul
diese gegen Temperatur-Änderungen zu schützen, v
mit einem Glaskasten umgeben, aus dem der Rand d
nur um 3^{mm} hervorragte. Ueber diesem Glas
befand sich noch ein Kasten aus Pappe *LM*, der
nur 10^{cm} von dem Glaskasten entfernt war. Er hat

ereckige Oeffnung, genau so groß, wie die vorher
ten Oeffnungen. Die Wand des Kastens, in der
ch befand, lag nahe an dem Rand des Conus, und
elpunkt fiel in die Axe desselben. Wurde die ge-
Scheibe so gedreht, daß diese Wand des Kastens
a vorerwähnten Schirmen parallel war, so lag der
unkt der in ihr befindlichen Oeffnung mit den Mit-
ten der in den Schirmen angebrachten in einer Ho-
en, die zugleich die Axe der Thermosäule war. Der
l dieser Wand des Kastens von der Drehungsaxe
10^{cm}. Bei dieser Stellung der Säule konnte man die
ung derselben bei direkter Bestrahlung beobachten.

aber die Reflexion zu untersuchen, war noch eine
getheilte Scheibe ZZ auf der Platte VW befindlich,
ganz unabhängig um die verticale Axe der Scheibe
ehen liefs. Auf dieser Scheibe wurde die reflecti-
platte vertical so befestigt, daß die verticale Mittel-
er reflectirenden Ebene in die Axe der Scheibe PQ

ch diese Einrichtung war es möglich, die Strahlen
strahlenden Platte unter jeden Winkel auf die re-
ide Fläche fallen zu lassen, und die Säule so anzu-
, daß die reflectirten Strahlen zu ihr gelangten. Der
den der Strahl von der erwärmten Platte bis zur
säule zurückzulegen hatte, blieb dabei stets von glei-
nge 64^{cm}, die Bestrahlung mochte direkt oder durch
n stattfinden.

Reflexion wurde bestimmt für verschiedene Einfallswinkel
von 26° bis 70°. Größere Winkel anzuwenden,
überflüssig, und wenn man kleinere benutzen wollte,
Thermosäule hindernd in den Weg der auffallenden

1.

stanzen, die man in hinreichend großen Platten er-
kann, um ihre Reflexion zu untersuchen, giebt es
den Metallen und ihren Legirungen nur wenige. Die
aber bieten unter sich keine große Verschiedenbei-

ten dar, wie das schon aus den vorher erwähnten Versuchen von La Provostaye und Desains hervorgeht.

Zunächst wurde das Reflexionsvermögen von Silber, Glas, Steinsalz, Sylvin und Flusspath untersucht. Als ausstrahlende Platten sind dabei dieselben Substanzen benutzt worden, nur ist noch Kienrufs auf Silber zum Vergleich hinzugefügt.

Die Zahl der Beobachtungen, die angestellt wurden, ist eine sehr große gewesen, besonders mit der von Steinsalz ausgesandten Wärme, da es darauf ankam, die auffallenden Erscheinungen, welche diese in Bezug auf Reflexion zeigt, festzustellen. Es wäre unnütz, diese Beobachtungen alle anzuführen. In der folgenden Tabelle ist für jede der ausstrahlenden Substanzen eine Reihe derselben enthalten. Für jede ausstrahlende Substanz ist der bei direkter Bestrahlung, d. i. ohne Reflexion erhaltene Ausschlag des Galvanometers angegeben, damit man einen Vergleich für die Größe der Ausstrahlung habe. Die übrigen Beobachtungen sind nur nach Procenten der direkten Bestrahlung angeführt.

Man darf übrigens keine zu großen Ansprüche an die Uebereinstimmung der erhaltenen Werthe machen. Die reflectirenden Platten waren zwar alle eben geschliffen und polirt, aber es war schwer, sie immer ganz genau senkrecht einzustellen. Außerdem übt bei diathermanen Substanzen auch die Beschaffenheit der hinteren Fläche einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die Reflexion. Endlich war es nicht möglich, die Beobachtungen andauernd hinter einander anzustellen, weil, wenn die Versuche während längerer Zeit fortgesetzt wurden, sich der der Aerolampe zunächst befindliche Schirm trotz aller angewandten Vorsicht so stark erwärmte, daß Wärme von ihm zur Säule gelangte. Dann mußten die Beobachtungen unterbrochen werden. Allein, wenn sie später wieder aufgenommen wurden, war es nicht möglich, die ausstrahlende Platte immer genau auf dieselbe Temperatur wie zuvor zu bringen.

neueurannee riarren

	Kohle auf Silber ¹⁾	Glas	Steinsalz	Sylvin	Flussspath
Ohne Reflexion oder direkt	124,5 = 100	119,8 = 100	21,5 = 100	35,5 = 100	63,0 = 100
Silber polirt	93,6 pC. 94,4 93,6	88,8 pC. 89,4 94,2	84,8 pC. 89,4 96,9	83,8 pC. 92,6 99,0	82,5 pC. 86,0 87,3
Glas	33° 45° 62°	7,5 8,6 14,8	7,0 9,3 13,9	6,7 9,2 13,5	11,0 15,0
Steinsalz	33° 45° 62°	7,6 8,2 12,9	6,0 8,4 12,8	6,5 8,1 10,8	4,9 10,0 11,7
Sylvin	33° 45° 62°	2,6 3,5 8,5	4,6 6,0 10,7	2,7 5,4 8,9	2,7 4,0 10,8
Flussspath	33° 45° 62°	7,2 8,8 14,3	23,0 24,2 33,5	15,4 18,1 24,3	6,5 10,9 12,4

1) Die Kohle oder das Lampenschwarz befand sich nur in dünner Schicht auf der Silberplatte, weil es sich in dickerer Lage auflöst. Wahrscheinlich ist deshalb die Ausstrahlung etwas zu gering.

Aus dieser Tabelle erkennt man trotz der erwähnten Unsicherheiten der Beobachtungen, daß von der Wärme, welche die fünf angewandten Substanzen ausstrahlten, zwar nicht gleiche, aber nur wenig verschiedene Antheile unter demselben Winkel von den verschiedenen Platten reflectirt werden. Nur der Flußspath macht eine Ausnahme. Denn von den verschiedenen Wärmearten reflectirt unter dem Winkel von 45°

Silber 86 bis 94,4 Proc.

Glas 8,4 bis 11

Steinsalz 8,2 bis 10

Sylvin 3,5 bis 6.

Der Flußspath dagegen reflectirt unter demselben Winkel von der Wärme des Steinsalzes 24,2 Proc. und von der des Sylvins 18,1 Proc. Von den übrigen Wärmearten reflectirt er dagegen nur ähnliche Antheile wie die übrigen Substanzen Glas, Steinsalz etc.

Reflexion an der Oberfläche von anderen Substanzen.

Außer den oben erwähnten reflectirenden Platten sind auch noch Platten von Selen, Kalkspath, Glimmer, Gyps, Quarz, Schwerspath, Kryolith, Chlorsilber, Salmiac, Alaun, Marmor und Paraffin angewendet worden. Es lassen sich bei einzelnen derselben wohl Verschiedenheiten in der Reflexion der verschiedenen Wärmearten erkennen, allein sie sind unbedeutend und haben kein sicheres Resultat geliefert. Dagegen reflectiren die verschiedenen Platten eine und dieselbe Wärmeart in sehr verschiedenem Maasse. Zum Theil mag dies davon herrühren, daß einige derselben, wie Kryolith, Salmiac, nicht den Grad von Politur oder Glätte annehmen wie andere, z. B. Quarz oder wie sie die Spaltungsflächen von Glimmer und von Kalkspath besitzen. Zum Theil aber werden diese Verschiedenheiten auch dadurch bedingt, daß die Platten mehr oder weniger diatherman sind. Denn bei diathermanen Platten findet die Reflexion nicht an der vorderen Fläche allein, sondern auch an der hinteren statt. Deshalb zeigt z. B. eine dünne Stein-

salzplatte eine andere Reflexion als eine dicke, und je nachdem die hintere Fläche mehr oder weniger polirt ist, ändert sich der Einfluß derselben ¹⁾).

Nur vom Flußspath ist mit voller Sicherheit festgestellt, daß er ein bedeutend größeres Reflexionsvermögen für die vom Steinsalz und Sylvin ausgesandten Strahlen besitzt, als für alle andere Strahlen.

Es wäre möglich und ist sogar wahrscheinlich, daß auch noch andere Substanzen ein ähnliches, ausgezeichnetes Reflexionsvermögen besitzen, allein es ist klar, daß, wenn dies für eine von den vielen Wellenlängen, welche die meisten Körper aussenden, vorhanden seyn sollte, die gesammte Reflexion aller dieser verschiedenen Strahlen nicht in dem Maasse dadurch geändert würde, daß die Aenderung sich erkennen ließe. Am meisten würden Verschiedenheiten in der Reflexion bei Anwendung von Steinsalzwärme, die, wie in dem ersten Theile dieser Arbeit S. 449 gezeigt worden, nur eine oder einige wenige Wärmearten enthält, hervortreten.

Auch hier bestätigt sich, was bei den Versuchen über Emission und Absorption bereits hervorgehoben, daß der Sylvin zwar eine große Menge von derselben Wärme wie das Steinsalz ausstrahlt, daneben aber auch noch andere Wärmearten, denn der Flußspath reflectirt von der Wärme des Sylvins nur 18,1 Proc., während er von der des Steinsalzes 24,2 Proc. reflectirt.

Reflexion unter verschiedenen Winkeln.

Die Werthe für die verschiedenen Ausstrahlungswinkel, welche in der Tabelle enthalten sind, bieten in so fern ein

- 1) Vielleicht hat auch die geringe Reflexion an der Sylvinfläche darin ihren Grund, daß die zur Reflexion benutzte Platte sehr dick und an ihrer Hinterfläche unregelmäßig begränzt war. Ganz klare Platten von Sylvin, die eine hinreichende Größe für die Reflexion haben, sind sehr selten. Die angewandte gehörte einem Krystall an, der 80^{mm} im Durchmesser hatte und vollkommen wasserhell war. Es ist der größte mir bekannte von solcher Klarheit, und ich habe nicht gewagt, ihn durchzuschneiden, da der Sylvin noch leichter als das Steinsalz zu zersprin-

Interesse, als sie zeigen, daß die Aenderungen der Reflexion bei verschiedener Incidenz an der Oberfläche von Silber sehr gering, an der von nicht metallischen Körpern aber ziemlich bedeutend sind. Ein ganz ähnliches Verhalten wie das des Silbers, haben die HHrn. De la Provostaye und Desains¹⁾ auch bei fast allen andern Metallen beobachtet, als sie von ihnen die Wärme einer Moderateurlampe reflectiren ließen. Es scheint daher, daß überhaupt bei den Metallen, bei denen die Menge der reflectirten Wärme sehr groß ist, die Unterschiede für verschiedene Einfallswinkel sehr gering sind. Wogegen bei den nicht metallischen Körpern, an deren Oberflächen viel geringere Mengen von Wärme reflectirt werden, die Unterschiede für die verschiedenen Einfallswinkel sehr viel bedeutender sich zeigen.

Die geringe Verschiedenheit der durch Silber unter den verschiedensten Einfallswinkeln reflectirten Wärmen bildet einen neuen Beweis dafür, daß die Fresnel'schen Formeln für die Reflexion der Wärme von Metallen nicht anwendbar sind. Das Maximum der Polarisation der von den Metallen reflectirten Wärme zu bestimmen, ist mir bei einer früheren Arbeit²⁾ nicht gelungen. Es war daher unmöglich zu prüfen, in wie weit die von Cauchy gegebenen Formeln den vorliegenden Beobachtungen entsprechen.

Bei nicht metallischen Körpern, bei denen die Fresnel'schen Formeln sich für das Licht in so hohem Maasse bewährt haben, konnte man zweifeln, ob sie auch für die Wärme anwendbar seyen. Indefs haben die HHrn. De la Provostaye und Desains³⁾ sie für leuchtende Wärme vollkommen bestätigt gefunden. Ebenso habe ich in einer

gen pflegt. Beim Flußspath, dessen Platten nicht groß genug für die Reflexion unter 62° waren, wurden zwei dünne Platten, die gerade Ränder hatten, dicht aneinander gesetzt.

1) *Annales de Chim. III, Ser. XXX, 284.* Pogg. Ann. Ergänzungsband III, 435.

2) Ueber die Polarisation der Wärme von 100° C.

3) *Mémoire sur la Polarisation de la chaleur par Réfraction simple und Mémoire sur la Réflexion de la chaleur. Annales de Chim. III. Sér., XXX, 159 und 276.* Pogg. Annal. Ergänzbd. III, 411 und 429.

Abhandlung Ueber die Polarisation der Wärme und ihren Durchgang durch parallele Platten ¹⁾ gezeigt, daß auch bei dem Durchgang der dunkeln Wärme durch Platten von Glas oder Glimmer diese Formeln mit der Erfahrung vollständig übereinstimmen. Man wird sich daher annäherungsweise derselben für die Bestimmung der Intensität der gebrochenen Wärmestrahlen bedienen können. Für die vollständige Uebereinstimmung tritt aber noch die besondere Schwierigkeit ein, daß die größte Anzahl der nicht metallischen Körper mehr oder weniger diatherman sind. Man hat es daher nicht mit der an der vorderen Fläche allein reflectirten Wärme zu thun, sondern diese tritt mit der an der hinteren reflectirten gemischt auf.

Die große Menge von Steinsalzwärme, welche an der Oberfläche des Flußspaths reflectirt wird, erklärt auch, weshalb der Flußspath wenig oder gar nichts von dieser Wärme durchläßt und dennoch nur sehr wenig derselben ausstrahlt, was, wie oben S. 453 erwähnt, daraus hervorgeht, daß die von ihm ausgestrahlte Wärme nur wenig vom Steinsalz absorbirt wird.

Ergebnisse.

Auch hier hat sich, wie bei den Versuchen über Emission und Absorption, bestätigt, daß der Sylvin zwar eine große Menge von Steinsalzwärme, daneben aber auch noch andere Wärmearten aussendet. Denn der Flußspath reflectirt von der Wärme des Sylvins unter 45° etwa 15 Proc., also weniger als von der des Steinsalzes und mehr als von der der übrigen ausstrahlenden Körper.

Wenn es ein Auge gäbe, das die verschiedenen Wellenlängen der Wärme ebenso wie die Farben des Lichtes zu unterscheiden vermöchte, so würde diesem, wenn die Strahlen des Steinsalzes auf verschiedene Körper fielen, der Flußspath heller als alle andern erscheinen. Fielen die Strahlen vom Sylvin auf dieselben, so würde der Flußspath

1) Pogg. Ann. CXXVII, 600.

auch heller als alle übrigen Körper erscheinen, aber nicht so hell wie bei Steinsalzbestrahlung.

Durch Melloni weiß man, daß die verschiedenen Substanzen die Wärme in sehr verschiedenem Maasse durchlassen, und daß die Wärmequelle, von der sie stammt, von bedeutendem Einfluß für die Durchlassung ist. Allein man unterschied die Wärmequellen nur nach ihrem Wärmegrad und wußte, daß mit zunehmender Temperatur die Mannigfaltigkeit der ausgestrahlten Wellenlängen zunimmt. In dem ersten Theile dieser Untersuchung ist gezeigt, daß auch bei einer und derselben Temperatur, und zwar bei einer, die sehr weit von der Glühhitze entfernt ist, bei 150° C., die verschiedenen Substanzen sehr verschiedene Wärmearten aussenden, daß also in jedem Raume eine außerordentlich große Zahl verschiedener Wellenlängen, auch bei niedriger Temperatur, sich kreuzen. Dazu kommt die soeben nachgewiesene sehr verschiedene Reflexion gewisser Wärmearten an einzelnen Oberflächen, so daß dadurch die Mannigfaltigkeit der Strahlen von dieser niederen Temperatur noch besonders vermehrt wird.

Ein Auge, das die verschiedenen Wellenlängen der Wärme wie die Farben des Lichts zu unterscheiden vermöchte, würde alle Gegenstände, ohne daß sie besonders erwärmt wären, in den allerverschiedensten Farben erblicken.

III. *Zur Theorie der Farben;* von *Dr. J. J. Müller.*

(Schluß von S. 431.)

Ueber die Abhängigkeit der Fluorescenz der Retina von der Wellenlänge und Intensität des auffallenden Lichtes.

Für die qualitativen Mischungsversuche werden von den Veränderungen, welche die Lichtstrahlen im Auge noch vor

erregenden Wirkung erleiden, von besonderer Wichtigkeit die Aenderungen ihrer Brechbarkeit. Das Studium der Fluorescenz im Auge muß daher mit zu den Grundlagen der Farbentheorie gerechnet werden. Wie bekannt, sowohl Cornea und Linse als Retina Fluorescenz; aber klar, daß nur die Fluorescenz der letzteren von optischem Einflusse auf die Resultate der Farbmischung kann. Denn die von der Linse und Hornhaut ausgehenden Strahlen werden sich in diffuser Weise über die Retina verbreiten und dürfen so dem Eigenlicht derselben zugezählt werden. Der Einfluß des letzteren muß auf alle Farben ein gleichmäßiger seyn.

Zur größseren Einfachheit der Darstellung nenne ich im folgenden: *Fluorescenzlicht* diejenige eigenthümliche Farbmischung, welche beim Auffallen eines homogenen Lichtbündels auf eine fluorescirende Substanz dem bloßen Auge erscheint; *Fluorescenzspectrum*, die prismatisch zerlegte Erscheinung, die durch das Auffallen eines homogenen Lichtbündels auf die fluorescirende Substanz neu erzeugt wird. Die Helligkeit und Farbe des Fluorescenzlichtes sowohl als die Mannigfaltigkeit des Fluorescenzspectrum und die Intensität jedes ihrer Elemente sind Functionen der Wellenlänge und der Intensität des auffallenden Lichtes. Diese Abhängigkeit soll für die Retina untersucht werden.

Die Untersuchung geschah an der herausgeschnittenen menschlichen frischen Retina nach einer Methode, welche der vormaligen Helmholtz angewandten¹⁾ sehr ähnlich ist. Wie bekannt, wo es sich um Erkennen sehr geringer Grade von Fluorescenz handelt, mußte auf die Retina Licht von nur bestimmter Brechbarkeit, dieses aber in möglichst starker Stärke, auffallen, was die Herstellung eines vollkommen homogenen und möglichst intensiven Strahlenbündels mit vollkommener Abblendung alles diffusen Lichtes von der Retina forderte. Damit war dann auch von selbst die specielle Richtung der Untersuchung geeignete Gelegenheit gegeben. Weiter mußte jede Spur falsch dispergirten Lichtes vermieden werden.
Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. 94, S. 205.

weißen Lichtes vermieden und einer Täuschung durch fremde Fluorescenz vorgebeugt seyn. Ich suchte diesen Forderungen in folgender Weise nachzukommen (Fig. 2 Taf. III).

Vom Heliostaten H reflectirt fielen die Sonnenstrahlen durch einen beliebig zu erweiternden verticalen Spalt s_1 von 4 Cent. Höhe in 3 Meter Entfernung auf eine achromatische Linse L von 40 Cm. Brennweite. In der Mitte der Brennweite nahm sie das Münchener Flintglasprisma P von 60° brechendem Winkel, die Kante vertical und im Minimum der Ablenkung auf. Das von ihm entworfene spectrale Bild des Spaltes s fiel auf den von Hrn. Helmholtz construirten Schirm S , es war sehr hell, aber unrein, ja in der Mitte in kleiner Ausdehnung ganz weiß. Von diesem Spectrum wurde jetzt ein kleiner Theil, einer bestimmten Brechbarkeit entsprechend, herausgegriffen, um ihm durch eine zweite Zerlegung die Homogenität zu verschaffen. Durch den einen Spalt S (er soll durch denselben Buchstaben bezeichnet seyn wie der Schirm) gedrungen, fiel nämlich dieser Theil in 25 Cm. Entfernung auf ein verticales Quarzprisma p_1 von $50''$ brechendem Winkel. Unmittelbar hinter ihm stehend, entwarf eine achromatische Linse l von 5 Cm. Brennweite ein spectrales Bild von S auf einem schwarzen Schirm s_2 aus Carton. Dieses Spectrum zeigte den sehr hellen linearen Streifen, welcher der gewählten Farbe entsprach und jetzt als homogen betrachtet werden konnte; daran schloß sich die Reihe der schwächeren Farben, die von der ursprünglichen Beimischung von Weiß zu jenem Streifen herrührte. Der Schirm s_2 enthielt einen verticalen, beliebig zu erweiternden Spalt. Ueber seine Rückseite wurde die Netzhaut in nicht zu dicker Lage ausgebreitet; sie blieb meistens ohne Weiteres auch in dieser verticalen Lage sofort an ihm haften. Dem Spalte wurde eine solche Lage gegeben, daß nur die intensive gewählte Farbe durch ihn auf die Netzhaut fiel. Auf der letzteren war dann von der Rückseite aus nur dieses eine helle Bild zu sehen. Es wurde durch ein zweites Quarzprisma p_2 nicht in der Richtung des direct durchgehenden Lichtes betrachtet. Die bre-

chende Kante dieses Prisma kann horizontal von Stokes, oder, was vielleicht ist, ebenfalls vertical wie diejenige der til

Die Versuche waren immer an sehr angestellt. Das Beobachtungszimmer wackelt, eine Reihe aufgestellter Schirme abhandene Licht von der Retina abzuhalten, das in p_1 und l etwa noch diffus war, fortzuschaffen, war unmittelbar vor eine blaue Glasplatte B aufgestellt. Die Art der Application der Retina war ein Gegenstand eines Trägers (z. B. von Glasplatte, man nicht vorsichtig genug seyn kann). Die Versuche waren immer an ganz frischen, dem Tode des Thieres herausgeschnitten angestellt.

Es ist ersichtlich, daß die oben präparirte bei der Retina nicht in der Allgemeinen Messungen lösen läßt, wie es dort gefordert ist. Es giebt aber einzelne ausgezeichnete Punkte, deren Kenntniß ein vollkommen richtiges Gesamtbild jener Function verschafft. Diese suchte ich zu ermitteln.

Zunächst läßt sich die Abhängigkeit des Fluorescent-spectrum von der Wellenlänge des erzeugenden Lichtes im Allgemeinen leicht auf folgende Weise demonstrieren. Der Spalt S steht zunächst im Violett, etwa in der Mitte zwischen den Linien G und H . Man sieht durch p_1 ein helles violettes Bild, an welches sich ein zwar schwaches, aber doch sehr deutliches Spectrum anreihet, das mit Ausnahme des Violett sämtliche Farben des gewöhnlichen prismatischen Sonnenspectrum zeigt. Wird die blaue Glasplatte B unmittelbar vor das Prisma p_1 gehalten, so verschwindet das Fluorescenzspectrum vollständig. — Jetzt wird der Spalt S durch Drehen der verticalen Schraube des entsprechenden Schlittens oder, bei größeren Excursionen durch Verschiebung des ganzen Schirmes in seiner eigenen Ebene gegen die weniger brechbaren Strahlen gerückt, die blaue Glasplatte steht wieder vor der Retina. Sofort wird das Fluor

escenzspectrum sichtlich schwächer, und wenn S im weniger brechbaren Blau angekommen ist, so verschwindet es gänzlich. Man sieht in diesem Falle nur das helle blaue Bild des primitiven Spectrum. Für das Indigo ist dagegen das Fluorescenzspectrum bei vollkommen richtiger Accommodation noch mit Sicherheit zu erkennen; es ist auch da ganz vollständig. — Wird nun der Spalt S wieder in's Violett gerückt, so ist das Fluorescenzspectrum wieder in relativ starker Helligkeit da. Dieses Wechselspiel läßt sich beliebig wiederholen. Es geht daraus hervor, daß bei den betreffenden Intensitätsverhältnissen des Versuches ($s_1 = 6^{\text{mm}}$, $S = 2,5^{\text{mm}}$) die Retina relativ starke Fluorescenz zeigt im violetten Lichte, nur sehr schwache im Indigo, keine oder wenigstens kaum erkennbare Spuren im Cyan.

Wird andererseits der Spalt S von der Mitte zwischen G und H gegen das Ende des Violett gerückt, so nimmt die Fluorescenz ebenfalls sehr ab, um für die ultravioletten Strahlen eine minimale zu werden. Diese Beobachtungen mit den erstern zusammengehalten ergeben, daß für das Sonnenspectrum die Fluorescenz der Retina zwischen G und H ein Maximum erreicht, und nach beiden Seiten sowohl gegen die weniger brechbaren als gegen die brechbareren Strahlen hin rasch abnimmt.

Ich suchte nun näher zu bestimmen, für welche Wellenlänge des Sonnenspectrum die Fluorescenz der Retina eben merklich zu werden anfangt. Hiezu stellte ich den Spalt S zunächst wieder in das Violett, ich sah dann ganz deutlich das Fluorescenzspectrum. Hierauf verschob ich S so lange in das Blau, bis ich bei der größten Aufmerksamkeit noch die geringste Spur von dem Fluorescenzspectrum wahrnahm. Wurde dann der Spalt S mittelst der verticalen Schraube noch ein wenig gegen das weniger brechbare Ende verschoben, so verschwand auch diese letzte Spur. Sie wurde jedoch wieder hergestellt und hierauf, analog wie bei der Bestimmung der ausgezeichneten Wellenlänge des Grün, durch einige Ablesungen an der Scala des Schlittens der Ort bestimmt, welchen der Spalt im Spectrum einnahm. Macht man, was bei der hier überall erreichbaren Genauig-

keit wohl erlaubt ist, die Voraussetzung, daß beim Uebergange von F nach G die Aenderung der Wellenlänge proportional der Entfernung von F erfolgt, so läßt sich aus den Wellenlängen dieser Linien leicht diejenige jenes Ortes finden.

Die Messungen wurden bei derselben Breite (6^{mm}) des Spaltes s_1 an einem ganz frischen Stücke Retina so rasch hinter einander ausgeführt, als es die Sorgfalt, mit welcher Einstellung und Ablesung geschehen mußten, erlaubte. In der von ihnen in Anspruch genommenen Zeit konnten weder die Eigenschaften der Retina (durch Austrocknung), noch die Helligkeit des Sonnenspectrum (durch Aenderung des Standes der Sonne) sich wesentlich geändert haben. So fand ich in drei Wiederholungen die Wellenlänge für den Anfang der Fluorescenz (in Milliontel Millimetern):

448,1; 445,0; 445,2.

Eine weitere Versuchsreihe bezog sich auf die Abhängigkeit des retinalen Fluorescenzspectrum von der Helligkeit des Sonnenspectrum. Es leuchtet ein, daß bei der obigen Anordnung der Versuche eine Variation der Helligkeit des Sonnenspectrum einfach durch Aenderung der Breite des Spaltes s_1 erzielt werden konnte. Da das Fluorescenzspectrum, wie oben erwähnt, auch bei der geringsten eigenen Helligkeit ein vollständiges war, so war jetzt weiter nicht auf eine Aenderung seiner Mannigfaltigkeit zu achten. Den Einfluß der Helligkeit des Sonnenspectrum auf seine Intensität glaubte ich am Passendsten in folgender Weise darzulegen.

Der Spalt s_1 hat zunächst eine geringe Breite; S wird so lange gegen das weniger brechbare Blau verschoben, bis das Fluorescenzspectrum eben verschwindet. Nun wird s_1 weiter gemacht; dann tritt sofort das Fluorescenzspectrum deutlich hervor, während es bei Reduction der Breite von s_1 auf den ursprünglichen Werth wieder verschwindet. *Die Helligkeit des Fluorescenzspectrum wächst also mit der Intensität des Sonnenspectrum. Mit dem Wachsen des letzteren rückt der Ort, wo das Fluorescenzspectrum eben merklich wird, in dem Sonnenspectrum gegen das weniger brechbare Ende.*

Um eine Anschauung davon zu gewinnen, wie viel sich der Anfang der Fluorescenz bei bestimmter Aenderung Intensität des Sonnenlichtes in der Scala seiner Wellen verschiebt, war nur für eine Anzahl von verschiedenen Breiten des Spaltes s_1 der Ort des Anfanges der Fluorescenz zu bestimmen. Ich habe solche Messungen in der beschriebenen Weise ausgeführt für die Spaltbreiten 9^{mm}. Die Beobachtungen waren wieder an demselben Retina und möglichst rasch nach einander ausgeführt ergaben sich in der Reihenfolge jener Breiten folgende Wellenlängen für den Anfang der Fluorescenz:

429,1; 451,4; 464,6.

Bei der ersten Erweiterung des Spaltes s_1 rückte der Ort des Anfanges der Fluorescenz um 22,3, bei der zweiten ebenso grossen um 13,2 Einheiten der Wellenlänge gegen die grösseren Wellenlängen.

Die Resultate der Beobachtungen über die Helligkeit der Retina für die unter gewöhnlichen Verhältnissen sichtbaren Strahlen des Sonnenspectrum sind also:

Die Helligkeit des Fluorescenzlichtes erreicht zwischen G und H ein Maximum und nimmt sowohl gegen das violette als gegen das violette Ende rasch ab. Sie wächst mit der Helligkeit des erregenden Lichtes.

Die Mannigfaltigkeit seiner Strahlen umfaßt alle von der Wellenlänge des erregenden Lichtes bis zum Roth. Das Fluorescenzlicht ist daher weifslich.

Der letzte Punkt scheint eine kleine Abweichung von den Resultaten der Untersuchungen, die Hr. Helmholtz über die Fluorescenz im ultravioletten Lichte ¹⁾ anzubieten. Im Fluorescenzspectrum der ultravioletten Strahlen fehlt nämlich das Roth. Ursache dieser Vertheilung mag die sehr viel geringere Intensität des ultravioletten Lichtes gegenüber der Intensität der oben angegebenen Strahlen seyn. Diese mußte einmal eine geringere Intensität des Fluorescenzlichtes bedingen, als es hier der Fall war. Weiter fehlte das sehr helle Bild des primären

1) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. 94, S. 205

Spectrum, das sich hier überall an das Fluorescenzspectrum anschloß und daher ein relatives Zurücktreten des Grün und Blau gegenüber dem Roth bedingen konnte. Damit war in den Versuchen des Hrn. Helmholtz die Möglichkeit gegeben, noch grüne und blaue Strahlen wahrzunehmen, wo keine rothen mehr vorhanden waren, was in den meinigen nicht der Fall war. Der Ausdruck der thatsächlichen Verhältnisse mag daher der seyn: Wenn die Helligkeit des retinalen Fluorescenzlichtes einen gewissen Grad erreicht, so sind alle Strahlen in ihm enthalten von der erregenden Farbe bis zum Roth; erreicht sie jenen Grad nicht, so fehlt das Roth. Dort muß daher die Farbe desselben eine weißliche, hier eine bläulichgrüne seyn.

Absorptionserscheinungen im Auge müssen namentlich auf quantitative Bestimmungen in Farbenmischungen von größtem Einfluß werden. Sie mögen daher hier wenigstens angedeutet werden. Bekanntlich hat schon Hr. Stokes in seiner berühmten Abhandlung über die Fluorescenz vielfach aufmerksam gemacht auf den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Absorption. Die Intensitäten beider entsprechen sich stets, beide erreichen in demselben Orte des primären Spectrum ihr Maximum¹⁾. Daraus folgt zunächst, *dass in der Retina eine Absorption der Lichtstrahlen auftritt, die für das Violett eine maximale ist.*

Bei Hornhaut und Linse ist für das Violett eine starke Fluorescenz nachgewiesen²⁾. Für das Blau ist sie, wenigstens für größere Intensität, ebenfalls sicher. Man überzeugt sich davon leicht an seinem eigenen Auge wie für das Violett. Fällt ein sehr helles blaues Strahlenbüschel von der Seite her auf die Cornea, so verbreitet sich im Gesichtsfelde ein weißlich grüner Schimmer, während ein zweiter Beobachter die Linse in ähnlichem Lichte erblickt. Daraus ergibt sich *eine Absorption der blauen und violetten Strahlen durch Hornhaut und Linse* von selber.

Die schon erwähnte eigenthümliche Absorption der blau-

1) Stokes, Ueber die Veränderung der Brechbarkeit des Lichtes. *Phil. Trans.* 1852 (II.) Pogg. Ann. Ergzb. IV, 227.

2) Helmholtz, phys. Optik. 233. 267.

grünen Strahlen im Pigmente des gelben Fleckes ist neuerdings von den HH. Maxwell, Helmholtz und M. Schultze hervorgehoben worden.

Die hier hervorgehobenen Sätze gewinnen für die Theorie der Farbenmischung Wichtigkeit. Vor allem ist hervorzuheben, daß im Auge des Beobachters die Fluorescenzerscheinungen unzweifelhaft schon bei viel geringeren Intensitäten des auf die Retina fallenden Lichtes, als die obigen sind, einen solchen Grad erreichen, daß sie von Einfluß seyn müssen auf die durch jenes Licht bewirkte Empfindung. Es wurde schon angedeutet, daß in den obigen Versuchen die allerschwächsten Grade der Fluorescenz, die das Auge des Beobachters an einer präparirten Netzhaut wahrzunehmen im Stande ist, wahrscheinlich nicht beobachtet wurden. Aber wäre auch dieser Grad erreicht gewesen, so bliebe noch zu erwägen, daß die Intensität des Fluorescenzlichtes durch Zusammensetzung der Intensitäten der einzelnen Farben im Fluorescenzspectrum entsteht, und daß die Strahlen des letzteren von der präparirten Retina aus bis auf die Retina des Beobachters ein sehr complicirtes System von Medien zu durchlaufen haben. In dem zerlegenden Prisma sowohl, als in den Medien des Auges ist dabei reichliche Gelegenheit zu Reflexion und Absorption und damit zur Reduction der kleinen Lichtmasse unter ihren Schwellenwerth geboten. Diefs alles fällt bei der Fluorescenz im eigenen Auge weg.

Die Fluorescenz der Retina wirft sofort neues Licht auf die Thatsache, daß unter allen Theilen des Spectrum der Farbenton des violetten (und übervioletten) Lichtes am veränderlichsten ist bei veränderter Lichtstärke. Insbesondere dürfte beim Violett und Blau der Uebergang in Weiß bei gesteigerter Intensität durch die Fluorescenz unterstützt seyn. Und in der That, er zeigt sich gerade bei diesen Farben am aller Auffallendsten, während doch der bevorzugte Uebergang einer Grundfarbe in Weiß sehr sonderbar erscheinen muß.

Es sind jetzt die obigen qualitativen Mischungsversuche zu beleuchten. Wie bereits angemerkt, kann bei ihnen von

den Absorptionserscheinungen ganz abgesehen werden, denn diese können ja nur auf die Mengen der Farben Einfluss haben, die gar nicht bestimmt wurden. Fluoreszenzerscheinungen können aber wiederum nur in den Fällen, wo Blau oder Violett in die Mischung getreten sind, vermuthet werden. Hier treten nun zwei Hauptfälle auf, die Mischungen von Blaugrün (*F*) und Violett zu spectralem Blau und von Roth mit Indigo zu einem Violett, das oft fast ebenso gesättigt wie das spectrale erscheint.

Es sollen zunächst das homogene und gemischte Blau betrachtet werden. Hier ist die Helligkeit des spectralen Blau zwar gröfser als die des Violett. Für das Violett ist aber die Fluorescenz relativ gröfser, ihre absolute Stärke darf also wohl als nahe gleich der des Blau angenommen werden. Dann ist beiden Farbenempfindungen Blau Weifs in gleichem Maafse beigemischt und ihre Gleichheit bedingt daher auch Gleichheit der Sättigung der Farbenempfindungen, die wir ohne Fluorescenz haben würden. — Liegen aber ein homogenes und gemischtes Violett vor, so verhält sich alles umgekehrt. Die Helligkeit des Violett ist gröfser als die des Blau, und das Blau hat eine schwächere relative Fluorescenz. Diefs bedingt, dafs dem gemischten Violett sehr wenig Weifs beigemischt ist, während das homogene durch solches sehr verändert seyn kann. Hier also wird die Mischfarbe verglichen mit einer schon weifslich gemachten Farbe. Wenn sie daher dieser gleich ist, so mufs diefs als ein Beweis dafür angesehen werden, dafs die Mischfarbe weifslich ist. Wenn sie aber, wie ich wirklich beobachtete, noch weniger gesättigt ist als die homogene Farbe, so ist diefs ein Beweis *a fortiori* für die Beimischung von Weifs.

Nach dieser Discussion der Fluorescenz der Retina können die oben mitgetheilten Beobachtungen im Verbande mit den übrigen Thatsachen der Mischung der Spectralfarben in folgendem *Mischungsgesetze* ausgedrückt werden:

1) *Es giebt im Spectrum zwei Gebiete (Roth bis *b* und Violett bis *F*), innerhalb deren jede Combination von zwei Farben in stetig sich änderndem Verhältnisse ihrer Mengen Mischfarben giebt, die einem stetigen Uebergange der Far-*

bentöne von der einen zur andern Farbe im Spectrum entsprechen.

2) *Es giebt im Spectrum Combinationen von zwei Farben, welche für ein stetig sich änderndes Verhältniss ihrer Mengen Mischfarben liefern, die einer stetigen Aenderung der Sättigung der einen und andern Farbe bis zu reinem Weiss entsprechen (Complementärfarben).*

3) *Alle übrigen Combinationen zweier Farben des Spectrum in allen möglichen Verhältnissen der Mengen geben, wenn die Farben weniger weit von einander entfernt sind als Complementärfarben, die zwischen ihnen liegenden Farben des Spectrum, wenn sie aber weiter von einander abstehen als Complementärfarben, die Farben zwischen jeder von ihnen und dem entsprechenden Ende des Spectrum und Purpur — je in variabler Sättigung.*

Eine Anschauung von der Genauigkeit dieses Gesetzes gewährt ein Blick auf die physikalischen und physiologischen Leistungen der Apparate. Die Forderung an die im Versuche benutzten Instrumente ist, homogene Farben für die Mischung zu liefern. Die Reinheit einer Farbe verlangt ¹⁾ zunächst, dass der ihr entsprechende austretende und einfallende Strahl gleiche Winkel mit den Flächen des Prisma bilden. Dies ist nur für eine Farbe möglich, während in den Mischungen immer eine Anzahl von Farben, welche dasselbe Prisma lieferte, benutzt wurde. Weiter ist strenger Parallelismus der Strahlen mit dem Hauptschnitte des Prisma gefordert. Im Versuche war durch die mässige Entfernung (3 Meter) des Prisma von den Spalten immer ein endlicher Oeffnungswinkel der Strahlenbüschel bedingt. Endlich müssen für die Homogenität der Farben nicht nur die Lichtquellen linear seyn, sondern auch die Wellenlängen der Farben einem verschwindend kleinen Intervalle $\delta\lambda$ angehören, d. h. alle Spalten müssen linear seyn. Die Spalten in S_1 hatten oft eine Breite von 10 bis 15^{mm}, die in S_2 eine solche von 1 bis 1,5^{mm}. Es fragt sich daher, welchen Einfluss muss die durch diese Umstände bedingte Unreinheit der Farben haben? Da die Verhältnisse des Versuches we-

1) Vergl. Helmholtz, physiol. Optik S. 249 ff.

nigstens nahe Annäherungen an die sind, so kann schon objectiv die Ungering seyn. Relativ zu den Leistungen von Unterschieden der Farbl als verschwindend klein betrachtet v

Die Kenntniss der Unterschieden für Sättigungsgrade müßte zu einer n der Genauigkeit der obigen Beobacht mischung, insbesondere der Bestimm Grün und des Ortes seines ausgeze Die vorhandenen Versuche über diese bei dem Mangel einer Vergleichung schiedener Farben eine solche Her sich aber aus den Angaben des Hrn. läßt, ist die Leistungsfähigkeit des Auge hung beträchtlich. Er fand für eine rotir bige Scheibe weniger als einen Grad Wei um eine merkliche Aenderung in der Sätt fen. Aehnliche Versuche führten mich z taten. Daher mag den Mischungsversuch nauigkeit beigelegt werden, die an der Theorie der Farben gesucht werden muß.

2. Ueber die Farbentafel

Aus den experimentell gewonnenen S geometrische Farbentafel abgeleitet werde

Zunächst ist nach der Analyse der V Lichtes im Auge einleuchtend, daß zu eine Farbentafel, welche die Farben wie dem Auge erscheinen, und eine solche, v stellt, wie sie ohne die im Auge vorhande gen des Lichtes erscheinen würden. In d ben, deren Strahlen Fluorescenz in der B scheinen zu wenig gesättigt, sie müssen d größeren Abstand vom Weiß gerückt wer achtung ergiebt. Alle Farben, deren Stra sorbirt werden, erscheinen bei einer ge

1) Aubert, Netzhaut S. 144 ff.

Lichtstärke relativ zu wenig hell und haben daher eine zu grofse Distanz vom Weifs erhalten. Es soll hier die den Beobachtungen unmittelbar entsprechende Form gefunden werden.

Es geht aus dem Mischungsgesetze hervor, dafs die Farbentafel ausgezeichnet seyn wird, aufser durch die Lage je zweier Complementärfarben auf einer durch den Ort des Weifs gehenden Geraden, noch durch die weitere Eigenthümlichkeit, dafs der geometrische Ort aller Farben vom Roth bis zur Linie *b* und aller vom Violett bis zur Linie *F* je eine Gerade ist. Diese Geraden sind verbunden an ihren innern Enden durch eine kurze bogenförmig gekrümmte Linie, das Gebiet des Grün, an ihren äufsern Enden durch eine dritte Gerade, den geometrischen Ort der gesättigten Purpurtöne.

Dieser allgemeine Charakter der Farbencurve mufs sich in allen Formen wiederfinden. Ihre nähere Gestalt hängt bekanntlich ab von der Wahl von vier Parametern und kann daher durch gewisse Bedingungen gewisse Eigenthümlichkeiten annehmen. Diese sind freilich nicht ganz beliebig wählbar. So ist es beispielsweise ganz unmöglich, der Farbencurve die Kreisform von Newton¹⁾ zu geben; denn diese implicirt, dafs je zwei endlich von einander entfernte Farben Mischfarben erzeugen, die weniger gesättigt sind als die dazwischen liegenden Töne des Spectrum.

Es sollen nach dem Vorgange des Hrn. Helmholtz die Einheiten der Farben so gewählt seyn, dafs ihre Mengen gleich sind, wenn sie dem Auge gleich hell erscheinen²⁾. Dann wird die Curve der Farben sehr nahe die von Hrn. Helmholtz gegebene Form annehmen, nur ihre beiden Schenkel werden statt leicht gebogen, gerade ausfallen. Die äufsern Gränzen dieser Geraden sind gebildet von dem äufsersten Roth und dem brechbarsten Tone des Violett, der noch keine Umkehr zum Blau zeigt; die innern Gränzen fallen nach den obigen Bestimmungen mit den Linien *b* und *F* zusammen. Der Scheitel des sie verbindenden Bogens

1) Newton, *Optice lib. I., pars II. prop. VI.*

2) Helmholtz, *Pogg. Ann. Bd. 94, S. 24. Optik S. 288.*

darf als identisch betrachtet werden mit der oben bestimmten Wellenlänge des Grün, die mit Roth und Violett gleiche Sättigungsverminderung der Mischfarbe gab: 506,3.

Die angedeutete allgemeine Form der Tafel darf wohl mit Recht als eine allgemeine Eigenschaft des normalen Auges angesehen werden. Die specielleren Momente derselben bleiben immer Eigenthümlichkeiten des grad beobachtenden Auges. Wenn ich mir erlaube, einige Bemerkungen über diesen nähern Verlauf beizufügen, so können sie daher im Allgemeinen nur individuelle Gültigkeit haben.

Die relative Lage der ausgezeichneten Punkte der Farbencurve suchte ich durch die Ermittlung der complementären Wellenlängen zu Roth und Violett näher zu bestimmen. Analog zu den früheren Versuchen stellte ich neben einander zwei weisse Felder her, das eine aus den zwei complementären Farben des Spectrum gebildet, das andere von unzerlegtem Sonnenlichte gewonnen. Im Schirme S_1 wurden beide Spalten benutzt. Sie lieferten zwei Spectren auf S_2 , denen leicht eine solche relative Lage gegeben werden konnte, dass die beiden zum Voraus annähernd bekannten Complementärfarben durch den einen Spalt in S_2 fallen, während der andere für das Weiss disponibel blieb. Letzteres wurde, wie oben, von einem Spalt in S_1 durch doppelte Reflexion seiner Strahlen an einem seitlichen Spiegel und an der hintern brechenden Fläche des Prisma gewonnen. Jener Spalt in S_2 wurde nun genauer auf eine dunkle Linie im Roth oder Violett eingestellt. Der die Complementärfarbe liefernde Spalt in S_1 war dann so lange zu verschieben, bis die beiden weissen Felder möglichst gleich ausfielen. War dies erreicht, so wurden die dunkeln Linien der Complementärfarben beobachtet und aus ihnen wie oben die Wellenlänge der Farbe abgeleitet.

Die Bestimmungen zeigten bei Wiederholungen sehr gute Uebereinstimmung für jedes einzelne Auge. Dagegen stellte sich durchweg ein kleiner Unterschied für dieselbe Bestimmung bei beiden Augen ein, der zwar gering, aber doch immer gröfser als die Schwankungen der Werthe für jedes einzelne Auge, ausfiel. Die folgende Tabelle giebt die

Resultate meiner Messungen. An der rothen Gränze des Spectrum konnte ich wegen zu rasch sinkender Helligkeit nicht über die Linie *C* hinausgehen; am violetten Ende war aus gleicher Ursache keine Bestimmung für *H* möglich; ohne die Spalten zu breit zu machen, konnte ich hier die von Hrn. Ditscheiner mit *B* bezeichnete Linie nicht überschreiten. Ich wählte daher geradezu *C* und *B* als die Töne des Roth und Violett.

Farbe	Wellenlänge	Compl. Farbe	Wellenlänge	
			links	rechts
Roth	$C=655,9$	Blaugrün	487,5	486,5
Violett	$B=422,5$	Gelb	559,1	560,8

Diese Werthe¹⁾ weichen beträchtlich von den Messungen des Hrn. Helmholtz²⁾ ab und bedingen demgemäfs eine etwas andere Lage des Weifs in der Tafel für meine Augen.

Aus den discutirten ausgezeichneten Punkten der Farbencurve und unter Berücksichtigung der Angaben des Hrn. Helmholtz über die relative Sättigung der Farben suchte ich in Fig. 4 Taf. III die wahrscheinlichste Form dieser Farbentafel zu geben. Als genau ist in ihr jedoch nur die

1) Nach den Bestimmungen des Hrn. Ångström (*Recherches sur le spectre solaire*), die ich zu meinem Bedauern erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit kennen lernte, ergeben sich die obigen für die Farbenmischung charakteristischen Wellenlängen in Zehnmilliontel Millimetern:

1. Grün, eine Sättigungsabnahme bedingend:

untere Gränze $b_1 - b_4$ 5183,1 — 5166,9
 obere Gränze F 4860,7.

2. Grün, gleiche Sättigungsverminderung nach beiden Seiten bedingend:
 sichtbare Linien (vergl. S. 430)

5017,6 5040,1 und 5041,2 5098,1
 5026,4 5049,3 und 5051,0 5107,0
 wahrscheinlicher Werth 5062,3.

3. Complementärfarben

zu Roth $C = 6562,1$ 4875,3 4865,5
 zu Violett $B = 4226,4$ 5593,1 5608,9.

2) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. 94, S. 15. Optik S. 277.

Natur des geometrischen Ortes der Farben von *C* bis *b* und von *B* bis *F*, sowie der gesättigten Purpurtöne anzusehen; die relativen Lagen aller Farben zu einander und zu Weiss sind rein geschätzt. Eben deswegen können auch die streng geforderten Reductionen der Ort des Blaugrün und des brechbaren Endes des Spectrum hier von keiner weiteren Bedeutung seyn. Die Verschiedenheit der Tafeln für meine beiden Augen sind nur gering; sie ergeben sich leicht aus den Unterschieden der Complementärfarben, die für das linke Auge eine kleine Verschiebung des Ortes des Weiss gegen die blauen Töne hin verlangen. —

Hr. Maxwell¹⁾ hat seine Farbentafel nach dem allgemeiner Princip, welches die Intensitäten der Grundfarben für willkürlich erklärt, construirt; demgemäss mußte die Gestalt jener Tafel eine andere seyn als die der oben abgeleiteten, insbesondere sind am violetten Ende alle Farbtöne sehr zusammengedrängt. Abgesehen hiervon hat nun zwar die Tafel des Hrn. Maxwell mit der obigen das gemeinsame, daß auch sie für die Orte zweier Gruppen von Spectralfarben zwei Gerade aufweist. Wesentlich verschieden sind aber die Orte des äußersten Roth und des Indigo in der Nähe einer Geraden, welche das brechbarste Roth mit dem brechbarsten Cyan verbindet. Die Complementärfarben fallen ganz anders aus als die Messungen des Hrn. Helmholtz. Der die Geraden verbindende Bogen hat eine weniger brechbare Lage im Spectrum relativ zu dem oben bestimmten. Es ist weder möglich, die Ursachen dieser Unterschiede alle in individuelle Eigenthümlichkeiten der Augen zu verlegen, noch, sie in etwaiger Verschiedenheit der Vollkommenheit der Versuche zu suchen. Die Differenzen der Tafeln müssen also auf einer wesentlichen Verschiedenheit der beiden Bestimmungen beruhen.

So viel ich übersehe, kann diese nur die seyn: Hr. Maxwell hat seine Tafel aus quantitativen Bestimmungen von Lichtstärken berechnet, während die oben gegebene aus qualitativen Versuchen gefolgert ist. Daraus folgt zunächst,

1) *Phil. Trans.* 1860 p. 57.

dafs ebensowohl Fluorescenz und Absorption im Auge, als Absorption in Prismen und Linse auf die Resultate seiner Messungen von Einflufs seyn mufsten. Fluorescenz ist im Violett und Indigo durchweg und bei gröfseren Intensitäten auch im Cyanblau wohl zu berücksichtigen. Absorption mufste für dieselben Strahlen, die Fluorescenz erregen, für das Blaugrün im gelben Flecke und für das brechbarere Ende des Spectrum in Prismen und Linse vorhanden seyn. Nun erfolgt allerdings die Absorption proportional der Stärke des auffallenden Lichtes, und die Einheiten der Grundfarben sind willkürlich wählbar. Daher konnten Absorptionerscheinungen von keinem wesentlichen Einflusse auf die Construction seyn. Anders aber die Fluorescenz. Berücksichtigt man diese, so ordnen sich die Orte des Indigo in die Fortsetzung des geometrischen Ortes der Töne von Grün bis Cyan. Nach den Maxwell'schen Tafeln wäre das Indigo im spectralen Sättigungsgrade mischbar aus brechbarerem Roth und brechbarstem Cyan. Ich habe diesen Versuch mit besonderer Sorgfalt angestellt; es gelang mir aber nie, auch nur annähernd jenen Sättigungsgrad zu erreichen. Vielleicht ist in den Abweichungen, welche die Töne beider Enden des Spectrum zeigen, auch die von Hrn. Maxwell selber angedeutete Unsicherheit der Bestimmung zu berücksichtigen; diels dürfte namentlich für den in seinen beiden Tafeln auffallend schwankenden Ort des äußersten Roth gelten.

3. Zur physiologischen Farbentheorie.

Die Bestimmung der physiologischen Grundfarben hat eine Eigenschaft des Auges zum Angelpunkt; sie verlangt daher eine Variation dieser Eigenschaften und kann unter Voraussetzung constanter physiologischer Zustände des Auges nie gewonnen werden. Daraus folgt, dafs aus den Mischungsversuchen für das normale Auge allein eine Bestimmung der Grundfarben strenge gar nicht möglich ist. In dem besonderen Falle aber, wo die Existenz dreier einfacher Farben sich aus denselben ergibt, sind mit gröfser

Wahrscheinlichkeit diese auch als die Grundfarben anzusehen. Denn ist die thatsächliche sensorielle Zusammensetzung der Farben aus drei Grundfarben nachgewiesen und lassen sich in Wirklichkeit durch Mischung dreier bestimmter Farben die übrigen erhalten, so ist die einfachste Annahme die, daß jene subjective Zusammensetzung diese objectiv möglich sey; und wenn in Wirklichkeit gewisse Empfindungen nie durch Zusammensetzung erhalten werden können, so berechtigt Nichts anzunehmen, daß sie zusammengesetzt sind. Bindend ist freilich dieser Schluss nicht; auch bei Voraussetzung einfacher Farben könnten immer noch drei Grundfarben angenommen werden, welche gesättigtere Abstufungen solcher Farben wären, die sich aus jenen mischen lassen.

Einfache Farben stellten sich oben zwar nicht in voller Strenge, aber doch angenähert heraus. Aus den Mischungsversuchen folgt daher jetzt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die physiologischen Grundfarben Roth, Grün ($\lambda = 506,3$) und Violett sind. Die Sättigungsverminderung, welche das Grün in allen Mischungen bedingt, verlangt aber, daß die Grundfarbe Grün gesättigter sey als das Grün des Spectrum. Die Aenderung des Tones jeder Farbe bei sehr vermehrter Intensität des Lichtes, Ermüdungserscheinungen und gewisse Beobachtungen an Farbenblinden fordern außerdem, daß alle drei Grundfarben wesentlich gesättigter seyen als das Roth und Violett des Spectrum und jenes schon gesättigtere Grün.

Die Annahme von Roth und Grün als Grundfarben ist mit den aus der Untersuchung Farbenblinder gewonnenen Resultaten in voller Uebereinstimmung. Die dritte Grundfarbe ist durch solche Untersuchungen nicht ermittelt; die Santoninerscheinungen, die einen Ersatz dafür bieten möchten, können, wie Hr. Hüfner¹⁾ gezeigt hat, auf eine Lähmung Violett empfindender Fasern zurückgeführt werden. Daß Violett und nicht Blau als dritte Grundfarbe erscheint, hat insofern etwas Auffallendes, als die erstere Empfindung sich schon wieder dem Roth nähert. In dem Umstand aber,

1) Archiv f. Ophthalmologie XIII. 2. 309.

dafs die Schwingungszahl der violetten Strahlen ungefähr die doppelte ist von der des Roth, die Ursache eines Mitschwingens der rothen Fasern bei dieser Wellenlänge und darum einen Wahrscheinlichkeitsgrund für das Blau als dritte Grundfarbe zu sehen, scheint mir den experimentell begründeten Ansichten über das Wesen der Nervenerrregung zu widersprechen. Keine der Grundfasern schwingt für die tiefere ultraroth Octave mit; und wie die Consequenzen der Theorie des Mitschwingens mit den Thatsachen stimmen, ist oben angedeutet. Neben Roth und Grün ist Violett von den Begründern der Theorie, Young und Helmholtz, Blau von den HHrn. Maxwell und Fick angenommen worden ¹⁾.

Aus der Farbentafel läfst sich das Curvensystem ableiten, welches die Vertheilung der Erregung in den drei Faser-gattungen (oder die relativen Intensitäten der drei verschiedenen Erregungsprocesse in derselben Faser) als Function der Wellenlänge im Spectrum darstellt; es mufs dabei die Gesammterregung für alle Farbtöne als constant angenommen werden. Abstrahirt man zunächst von der unbekannten Differenz der Sättigung, welche die Grundfarben Roth und Violett gegenüber den entsprechenden Spectralfarben und die Grundfarbe Grün relativ zu dem Grün zeigt, das eine dem Durchschnitte der Geraden *Cb* und *BF* der Tafel (Fig. 4 Taf. III) entsprechende Sättigung hat, so kann man den Verlauf dieser Curven bis auf die Lage der Abscisse annähernd angeben (Fig. 5). In den Tönen *C*, *Gr* und *B*, welche den Grundfarben entsprechen, mufs je eine der Fasern maximal erregt seyn; in *Gr* ist diese maximale Erregung aber verbunden mit einer kleinen Erregung der beiden andern Fasern. Für die Intervalle *Cb* und *BF* ist die Erregung wechselnd auf je zwei Fasern vertheilt, in dem Gebiete *bF* ist Erregung in allen dreien vorhanden. Unter Berücksichtigung jener Sättigungsdifferenz ist die Abscisse tiefer (nach *C'Gr'B'*) zu verlegen und die Curve des Roth und Violett

1) Young, *Lectures I*, p. 429.

Helmholtz, *Optik* S. 291.

Maxwell, *Trans.* 1860 p. 78.

Fick, *Anat. u. Phys. d. Sinnesorg.* S. 292.

von den Punkten *b* und *F* an, wo sie in die Richtung *CB* übergehen, über die übrigen Töne des Spectrum zu verlängern.

Dieses Curvensystem ermöglicht die Ableitung eines zweiten, welches die Vertheilung der elementaren Empfindungsintensitäten bei constanter Gesamterregung für die verschiedenen Farbtöne des Spectrum darstellt. Die Untersuchungen der HHrn. Fechner und Fick machen es nämlich höchst wahrscheinlich, daß die Abhängigkeit, in welcher die Empfindungsintensität von der Nervenirregung steht, eine logarithmische Function ist. Diese müßte zwar für die verschiedenen Fasergattungen der Retina von verschiedenem Grade seyn; doch mag hievon, da die Verhältnisse ja alle nur geschätzte sind, abgesehen werden. Für die mittleren Grade der Gesamterregung nehmen dann die Curven für die elementaren Empfindungen ungefähr die in Fig. 6 Taf. III gegebene Form an und die jedesmalige Summe der elementaren Empfindungen wird durch die stärker gezeichnete Curve angedeutet. Für eine bestimmte Gesamterregung nimmt diese Summe also für die Grundfarben die kleinsten, für Gelb und Blau die größten Werthe an.

Dies führt nun auf einen fundamentalen Punkt der Theorie. Wenn auch nicht gerade angenommen werden darf, daß die Intensität der Farbenempfindung gleich sey der Summe der Intensitäten der elementaren Empfindungen, so ist es andererseits doch unwahrscheinlich, daß diese sehr verschiedenen Summen derselben Farbenintensität entsprechen. Am wahrscheinlichsten ist wohl die Annahme, daß mit der Summe der elementaren Empfindungsintensitäten auch die Intensität der Farbe wächst. Dann läßt sich die gefundene Beziehung auch so aussprechen: Für eine bestimmte Gesamterregung ist die Intensität der Farbenempfindung (die Helligkeit) für die Grundfarben die kleinste, für Gelb und Blau die größte. Dies entspräche der punktierten Linie der Fig. 6 Taf. III.

Umgekehrt muß jetzt für eine gegebene Intensität der Empfindung (Helligkeit) die größte Erregung stattfinden,

wenn sie einer Grundfarbe angehört, kleinere, wenn sie gemischten zukommt. Wenn die Erregung nur in einer Grundfarbe stattfindet, ist die Empfindung am schwächsten, wenn sie auf zwei gleichmäfsig vertheilt ist, ist letztere am gröfsten. Auf alle drei Fasern ausgedehnt folgt für das Weifs, dafs es bei einer gegebenen Intensität die kleinste Gesamterregung erfordert.

Es ergeben sich hieraus einige interessante Consequenzen. Bei intermittirender Beleuchtung z. B. mufs für das Zustandekommen einer gleichmäfsigen Empfindung die Summe der Dauer eines hellen und dunkeln Sectors, gleiche Helligkeit vorausgesetzt, für die Grundfarben die gröfste seyn. Die positiven Nachbilder der Grundfarben müssen am längsten dauern. Wenn die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Nervenirregung mit der Gröfse der letzteren wächst, so mufs eine Mischfarbe *cet. par.* eine gröfsere Zeit für die Wahrnehmung erfordern, als die Grundfarben. Die experimentelle Untersuchung dieser Punkte mufs rückwärts Licht auf die gemachte Hypothese werfen.

Aehnliche Bemerkungen lassen sich über die Beziehungen zwischen Reiz und Empfindung anstellen; hier finden die Entwicklungen, die Hr. Fechner über die Vertheilung der Empfindungsintensitäten macht ¹⁾, Anwendung. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dafs die Constanten in den Functionen, welche die Abhängigkeit der Erregung vom Reiz ausdrücken, für die verschiedenen Fasergattungen sehr verschieden ausfallen müssen ²⁾.

1) Fechner, Psychophysik Bd. II, S. 68.

2) In meiner Mittheilung der obigen Versuche im Archiv für Ophthalmologie hatte ich versucht, die Farbentafel als ein Abbild der Mannigfaltigkeit der Farben aufzufassen. Diese Art ihrer Darstellung schien sich mir deshalb zu empfehlen, weil die Beziehungen der Farben dann in leicht übersehbaren Constructionen vorlagen. Sie verlangt aber, dafs als Helligkeit der Farben die subjective eingeführt werde, was dem Begriff der Farbentafel, der objective Helligkeiten voraussetzt, widerspricht. Letztere mufs gerade nach dem Vorgange des Hrn. Maxwell aus den objectiven Lichtmengen bestimmt werden.

V. Ueber die ungehinderte Drehung der beweglichen Leiter und des Solenoids am Ampère'schen Gestell; von Dr. Georg Krebs in Wiesbaden.

Wenn man einen beweglichen Leiter in der Form (Fig. 1 und 2 Taf. IV), wie sie gewöhnlich in den physikalischen Lehrbüchern angegeben wird (Pouillet-Müller, Wiedemann, Frick etc.) an das Ampère'sche Gestell (Fig. 3) ebenfalls in der Form, wie sie in den physikalischen Lehrbüchern angegeben zu werden pflegt, hängt, so stellt sich, nachdem durch Einleiten eines elektrischen Stromes der Leiter seine ostwestliche Stellung angenommen, beim Umkehren des Stromes der höchst unangenehme Uebelstand heraus, daß der Leiter sich immer so dreht, daß er an den horizontalen Armen pq und mn des Gestelles (Fig. 3) widerstößt; man muß ihn aus- und auf der andern Seite wieder einhängen, wenn er seine ostwestliche Stellung soll einnehmen können. Kehrt man abermals den Strom um, so zeigt sich derselbe Uebelstand von Neuem.

Dabei ist selbstverständlich vorausgesetzt, daß die horizontalen Arme mn und pq des Ampère'schen Gestells entweder von Süd nach Nord, oder von Nord nach Süd gerichtet sind.

Daß der bewegliche Leiter wirklich die vorhin angegebene Drehung bei der Umkehrung des Stromes machen müsse, läßt sich leicht aus der Theorie ableiten.

Der Erdstrom ef (Fig. 4 Taf. IV), welcher von Ost nach West geht, wird als so weit von dem beweglichen Leiter $abcd$ angenommen, daß die Einwirkungen desselben auf die horizontalen Arme ad und bc einander aufheben¹⁾. Ist der Leiter in seiner richtigen Stellung (2), so herrscht *stabiles* Gleichgewicht: der Leiter kehrt wieder in diese

1) Wiedemann, Lehre vom Galvanismus, II, Band, 1. Abtheilung, S. 56 u. f.

seine Stellung zurück, wenn er aus derselben gebracht wird; denn der Erdstrom sucht die eine verticale Seite cd des Leiters nach Osten, die andere verticale Seite ba aber nach Westen zu bewegen. Es wirken also an den Seiten cd und ba zwei gleiche und ungleichsinnig parallele Kräfte, welche (in Bezug auf das vom Leiter umschlossene Viereck) nach Ausen gerichtet sind. Befindet sich nun der Leiter genau in der Ebene von Ost nach West, so fallen die zwei gleichen und entgegengesetzten Kräfte in dieselbe Gerade und heben einander auf. Wird aber der Leiter nach der einen oder der anderen Seite etwas aus seiner ostwestlichen Richtung gebracht, so bilden die zwei genannten Kräfte ein Kräftepaar und wirken jedesmal so, daß sie den Leiter in seine ursprüngliche Stellung zurückzubringen streben; *das Gleichgewicht ist also stabil.*

Kehrt man jetzt den Strom in dem Leiter $abcd$ um, fließt er in demselben, wie in (1) angedeutet, so sucht der Erdstrom den einen verticalen Arm cd nach Westen, den andern ba nach Osten zu bewegen. An den Armen cd und ba wirken also zwei gleiche und ungleichsinnige parallele Kräfte, welche (in Bezug auf das vom Leiter umschlossene Viereck) nach Innen gerichtet sind. Steht der Leiter genau in der Richtung von Ost nach West, so fallen die Richtungen der zwei genannten Kräfte in dieselbe Gerade und heben einander auf. Bringt man aber den Leiter etwas aus seiner Lage heraus (indem man ihn um seine verticale Mittellinie dreht) einerlei ob nach der einen, oder der andern Seite, so bilden die zwei Kräfte ein Paar, welches den Leiter nicht wieder in seine ursprüngliche Richtung zurückzutreiben, sondern ihn in die entgegengesetzte zu bringen treibt: *das Gleichgewicht ist also labil.*

Zugleich erhellt, daß wenn ein beweglicher Leiter bei labilem Gleichgewicht (1) genau in der Lage von Ost nach West sich befindet, er trotz seiner verkehrten Stellung in derselben verharret und daß es ihm gleichgültig ist, nach welcher Richtung er sich drehen soll, vorausgesetzt, daß sonst keine Einwirkungen auf ihn stattfinden. Der geringste Stoß

rechts oder links bringt ihn aus seinem falschen Gleichgewicht und er vollführt *nach der Seite hin, nach welcher seiner Gleichgewichtslage gebracht worden*, eine Drehung um 180° . Anfänglich freilich, wenn er sich erst wenig aus seiner labilen Gleichgewichtslage entfernt hat, ist die Drehkraft sehr gering, das Moment des Paares ist klein; erst allmählig wird dasselbe größer und erlangt ein Maximum, wenn sich der Leiter um 90° gedreht hat, worauf es wieder abnimmt, um in der gerade entgegengesetzten Lage gleich Null zu werden. Zugleich tritt in dem Moment, wo die Drehung 90° erreicht hat, der Uebergang ein, wo das Einwärtswirken des Kräftepaars in ein Auswärtswirken übergeht.

Indet sich also ein beweglicher Leiter $abcd$ (Fig. 5) am Ampère'schen Gestell im stabilen Gleichgewicht und kehrt man nun den Strom im Leiter um, so kann der Strom gar keine Drehung bewerkstelligen, wenn der Leiter genau von Ost nach West steht. Nun stellt sich der Leiter nie genau von Ost nach West und zwar im Grunde, weil der im Ampère'schen Gestell kreisende Strom eine Einwirkung auf denselben ausübt. Wie ist diese Einwirkung beschaffen? Die horizontalen Arme mn und pq des Gestells haben die Richtung von Süd nach Nord (oder umgekehrt) und es steht die Ebene des Gestells, wenn sie genau von Ost nach West geht, auf der der Leiter senkrecht; die zwei vertikalen Arme ad und bc erfahren demnach von Seiten der horizontalen Stangen v und t keinerlei Einwirkung, denn sie sind nahezu gleichweit von ihnen entfernt. Auch kann man annehmen, daß die Einwirkung des Armes mn gegen die des Armes pq verschwinde, so daß im Wesentlichen nur die Einwirkung von pq auf ab zu beachten ist.

In der normalen Lage nun — im stabilen Gleichgewicht — sucht der Strom in pq (Fig. 6) den Arm ab in die Richtung des Pfeiles zu drehen, in dem sich die Ströme in ab und pq einander parallel zu stellen suchen; daher wird sich denn auch der bewegliche Leiter nie genau von

Ost nach West stellen; er dreht sich mit dem Ende b , so lange nach Süden (in die Lage $b'a'$), bis das Kräftepaar, welches in Folge des Erdstromes an dem Leiter wirkt, vereint mit der Reibung, dem Kräftepaar, welches in Folge der Einwirkung des in pq laufenden Stromes auf ba wirkt, das Gleichgewicht halten kann.

Kehrt man jetzt den Strom in dem beweglichen Leiter um, so dreht sich ba in der Richtung des Pfeiles (Fig. 7 Taf. IV) weiter um, denn 1) sucht sich der Strom in ba dem in pq gleichsinnig parallel zu stellen und 2) dreht sich bei labilem Gleichgewicht der Leiter nach der Richtung, nach welcher er aus seiner Gleichgewichtslage gebracht worden. Nun stehen aber die umgebogenen Enden des Leiters nach Westen (Fig. 5 Taf. IV) und es muß deshalb der Leiter bei seiner Drehung nach Südwesten gegen die horizontalen Arme des Ampère'schen Gestells anstoßen, so daß er seine Drehung nicht vollführen kann.

Wird nun der Leiter aus- und auf der andern Seite eingehängt, so stellt er sich jetzt so, daß er wieder nicht genau von Ost nach West steht (Fig. 8 Taf. IV), sondern daß b in die Lage b' (etwas nach Süden) zu liegen kommt. Kehrt man jetzt den Strom um (Fig. 9 Taf. IV), so wirken der Erdstrom und der Strom in pq vereint und bringen eine Drehung des Leiters in der Richtung des Pfeiles zu Wege, wobei der Leiter abermals widerstößt und seine Drehung nicht ausführen kann.

Daß ein beweglicher Leiter seine Drehung bei der Umkehrung des Stromes nicht ausführen kann, ist höchst lästig und es fragt sich nun, wie dies zu vermeiden sey. Hierzu bedarf es nur einer sehr einfachen Umänderung des beweglichen Leiters: man biegt die Drahtenden nach der entgegengesetzten Seite (Fig. 10 Taf. IV) und zwar das kleinere um das größere herum, so aber daß es dasselbe nicht berührt.

Daß ein solcher Leiter sich stets so dreht, daß er seine halbe Umdrehung bei der Umkehrung des Stromes ohne

anzustossen vollführen kann, wird aus dem Nachstehenden leicht klar werden.

Wird unser Leiter an das Ampère'sche Gestell gehängt und der Strom, wie Fig. 11 Taf. IV zeigt, eingeleitet, so stellen sich die Umbiegungen der Drahtenden nach Osten; doch steht der Leiter auch hier nicht *genau* von Ost nach West: er stellt sich so, daß *b* etwas nach Süden, in die Lage *b'*, rückt (Fig. 12 Taf. IV) — der untere Arm *pq* des Ampère'schen Gestells sucht die Seite *ab* so zu stellen, daß der Strom in beiden gleichsinnig parallel läuft. Kehrt man jetzt den Strom um (Fig. 13 Taf. IV), so wirken der Strom in *pq* und der Erdstrom vereint auf den Leiter so, daß *b* nach Süden zu geht, die Umdrehung also in der Richtung des Pfeiles erfolgt; und da die Umbiegungen der Drahtenden nach Osten stehen, so ist eine halbe Umdrehung ohne Anstoß ausführbar. Schließlich nimmt der Leiter eine solche Stellung an, daß die Umbiegungen der Drahtenden nach Westen stehen und der Strom in *pq* und *ab* so läuft, wie Fig. 14 Taf. IV angiebt. Allein auch hier stellt sich der Leiter nicht genau von Ost nach West; *ab* rückt in die Lage *a'b'* und kehrt man jetzt den Strom um (Fig. 15 Taf. IV), so wirken der Strom in *pq* und der Erdstrom vereint so, daß sich der Leiter in der Richtung des Pfeiles umdreht. Auch diese Umdrehung ist ohne Anstoß ausführbar.

Zu demselben Resultate gelangt man, wenn die horizontalen Arme des Ampère'schen Gestells nicht von Süden nach Norden, sondern von Norden nach Süden stehn.

Der Versuch bestätigt das Gesagte vollkommen.

In ähnlicher Art kann man auch Solenoïde construiren, welche sich immer so drehen, daß sie nicht an den horizontalen Armen des Ampère'schen Gestells anstoßen.

Fig. 16 Taf. IV zeigt ein solches Solenoïd. Der horizontale Querarm *ab* steht etwa 3" (obwohl auch schon 2" genügen) über den Windungen, welche beliebig rechts oder links gewunden seyn können, jedoch so, daß ihre Ebenen auf der Axe des Solenoïds möglichst senkrecht stehen. Das

kleinere Ende rs biegt sich um das grössere uv so herum, daß es dasselbe nicht berührt, wobei es einerlei ist, ob die Drahtenden rs und uv von a nach b , oder umgekehrt gerichtet sind. Wird das Solenoid an das Ampère'sche Gestell gehängt, so muß der horizontale Querdraht ab des Solenoids dicht unter dem unteren horizontalen Arm pq des Ampère'schen Gestells hergehen. Selbstverständlich muß das Ampère'sche Gestell so gerichtet werden, daß seine horizontalen Arme entweder von Ost nach West, oder von West nach Ost gehen, resp. auf der Richtung der Declinationsnadel senkrecht stehen.

Die Einwirkung des in pq fließenden Stromes auf den im Querdraht ab fließenden verhindert nun, daß die Axe des Solenoids genau die Richtung der Declinationsnadel einnimmt, ganz so, wie dies bei den beweglichen Leitern auseinandergesetzt worden. Wird jetzt der Strom umgekehrt, so tritt labiles Gleichgewicht ein und das Solenoid dreht sich nach der Seite hin um 180° , nach welcher es bereits durch die Einwirkung von pq auf ab verschoben gewesen ist. Diese Drehung erfolgt aber, wie aus dem in Betreff der beweglichen Leiter Gesagten hervorgeht, stets so, daß das Solenoid seine halbe Umdrehung ohne Anstoß vollführen kann.

Hiermit soll aber nicht gesagt seyn, daß es nicht auch andere Solenoide gäbe, welche sich ohne anzustoßen drehen. Man kann z. B. den Strom im Arm pq auf die Windungen selbst in geeigneter Weise einwirken lassen. Dabei darf man den horizontalen Querdraht ab natürlich nicht über den Windungen herführen, sondern man muß ihn durch die Axe des Solenoids gehen lassen, wie dies ja auch häufig geschieht. Nach meinen Versuchen aber ist diese Methode weniger zuverlässig, weshalb ich die vorhin erklärte Einrichtung vorziehen möchte.

VI. Ueber die Spannung flüssiger Lamellen; von R. Lüd t g e. ¹⁾

Die Capillaritäts-Theorie weist nach, daß die mannigfachen Erscheinungen, welche ihrem Gebiete angehören, zurückzuführen sind auf Molecular-Kräfte, welche, wenn auch im Innern einer Flüssigkeit thätig, doch nur in einer dünnen Oberflächenschicht derselben Bewegungs- und Spannungswirkungen hervorzubringen im Stande sind.

Es ist klar, daß deshalb diese Erscheinungen unabhängig seyn werden von der Dicke der Flüssigkeitsschicht, an deren Oberfläche sie stattfinden, so fern dieselbe nur größer ist, wie der Wirkungsradius jener Molecular-Kräfte. So lange man denselben als verschwindend klein betrachtete, war es erlaubt, diese Unabhängigkeit als vollkommen anzunehmen und z. B. bei der Spannung flüssiger Lamellen die Dicke derselben außer Acht zu lassen. Dieser Standpunkt ist wesentlich verrückt worden, seitdem neuere Untersuchungen, besonders eine interessante Arbeit des Hrn. Quincke ²⁾ dargethan haben, daß der Wirkungsradius, wenn auch eine geringe, so doch merkliche Größe ($\frac{1}{50000}$ mm) besitze; es erscheint nothwendig, die Capillaritäts-Erscheinungen in ihrer Abhängigkeit von der Dicke der Flüssigkeitsschicht, so fern dieselbe geringer ist als die Größe des Wirkungsradius aufzufassen und in Bezug auf die Lamellartheorie insbesondere treten zwei Fragen in den Vordergrund. Erstens, bis zu welcher Gränze es erlaubt sey, die Spannung der Lamellen als unabhängig von ihrer Dicke zu betrachten und zweitens, in welcher Weise sich über diese Gränze hinaus der Einfluß der Dicke der Lamelle auf die Spannung derselben äußert. Die Theorie, um auch diese zu erwähnen,

1) Diese Untersuchung ist im physikalischen Laboratorium des Hrn. G. Magnus angestellt.

2) Ueber die Entfernung, in welcher die Molekular-Kräfte der Capillarität noch wirksam sind. Pogg. Ann. 1869, Bd. 137, S. 402.

macht wahrscheinlich, und Plateau hat die Folgerung ausgesprochen, daß die Spannung einer Lamelle bei geringerer Dicke selbst geringer werde, da die Anzahl der wirkenden Molecüle selbst eine geringere sey. Die vorliegende Untersuchung hat den Zweck, beide Fragen auf dem Wege des Experiments zu erledigen.

Wenn man die beiden kreisförmigen Oeffnungen einer cylindrischen Röhre durch ebene Lamellen schließt, was leicht in der Weise zu bewirken ist, daß man den ganzen Rand der Oeffnung mit einer schon gebildeten ebenen Lamelle von etwas größerem Umfang in Berührung bringt und man bläst Luft in den jetzt geschlossenen cylindrischen Raum, entweder durch ein Ansatzrohr oder durch eine Glasröhre mit zugespitztem Ende, das direct durch eine der Lamellen in den Cylinder gesteckt wird, so werden sich die vorher ebenen Lamellen aufblähen, durch die Vermehrung des Luftdruckes im Innern Lamellen bilden, die fast genau Kugelcalotten sind. Wenn beide Calotten gleiche Spannung besitzen, werden auch ihre Radien einander gleich seyn müssen, da, wie Dupré gezeigt hat, wenn P den Druck der inneren Luftmasse, t die Spannung und r den Radius der Kugelflächen bezeichnet, $P = \frac{4t}{r}$ ist. Für beide Lamellen hat aber P dieselbe Gröfse, t wird als gleich vorausgesetzt, also muß auch r in beiden gleich seyn. Ist aber nur P für beide Lamellen gleich, t dagegen verschieden, bildet man also die eine Lamelle aus Seifenlösung, so wird, da t für Saponinlösung bedeutend größer ist, als für Seifenlösung in demselben Maafse die Saponincalotte weniger gekrümmt erscheinen als die Seifencalotte.

Wenn man beide Lamellen aus derselben Flüssigkeit bildet, so werden im Allgemeinen beide Calotten auch denselben Radius haben. Aeufsert aber die Dicke der Lamellen einen Einfluß auf ihre Spannung, so wird es sich ereignen können, daß, obgleich aus derselben Flüssigkeit bestehend, dennoch beide Calotten verschiedene Krümmung besitzen, wenn sie nämlich verschieden dick sind und es

wäre möglich, nicht allein diesen Einfluss der Dicke nachzuweisen, sondern ihn auch zu analysiren, da die weniger gekrümmte Lamelle die stärkere Spannung besitzen muß.

In der That ist ein solcher Einfluss der Dicke leicht auf diese Weise darzuthun: Man lasse zu diesem Zweck zwischen der Bildung der beiden Lamellen einige Zeit verstreichen, so daß, wenn die zweite hervorgebracht wird, die erste bereits durch die Ordnung ihrer Farben anzeigt, daß ihre Dicke eine sehr geringe geworden ist; wenn man nun Luft in den Cylinder bläst, so werden stets die beiden Calotten verschiedene Krümmung zeigen und zwar ist die der letzt gebildeten Lamelle die grössere, d. h. ihre Spannung die geringere, während die dünne Lamelle geringere Krümmung, grössere Spannung zeigt.

Diese Thatsache tritt sehr deutlich ein, wenn man zwischen der Bildung beider Lamellen längere Zeit verstreichen läßt, aber selbst, wenn man die zweite Lamelle fast unmittelbar nach der ersten bildet, ist die Verschiedenheit der Krümmung stets in derselben Hinsicht nachweisbar, daß nämlich die zuerst gebildete Lamelle weniger gekrümmt ist, als die letzt gebildete, woraus nicht allein hervorgehen würde, daß bei geringerer Dicke die Spannung eine grössere wird, sondern auch, daß fast unmittelbar nach der Entstehung einer Lamelle sich dieser Einfluss der Dicke auf ihre Spannung zeigt, daß mithin die Dicke der Lamellen fast immer kleiner ist als der doppelte Wirkungsradius, der letztere also entgegen früheren Annahmen, eine sehr merklche Gröfse besitzen muß. Diese Versuche sind sowohl mit Glas- als Metallcylindern, sowohl mit Seifenlösung, als mit Quillaja-Decoct angestellt worden, und wenn auch keine genaue Messungen zweckmäfsig erschienen, so ergab die Beobachtung für einen Versuch mit Seifenlösung, daß während 5 Minuten die Spannung von 2,8 auf 2,84 gestiegen war.

Man könnte dieser Methode den Einwurf machen, daß dieselbe andere störende Elemente mit einschliesse, daß die

hygroskopische Eigenschaft des Glycerins, das der Plateau'schen Seifenlösung beigesetzt ist, mit der Zeit die Spannung einer Lamelle schon an und für sich vergrößern müsste, daß daher die beiden Lamellar-Calotten sich nicht bloß in Bezug auf ihre Dicke, sondern auch in Bezug auf ihren Wassergehalt unterschieden haben, da sie verschieden lange Zeit der feuchten Atmosphäre ausgesetzt waren. Dieser Einwurf aber würde einerseits die ähnlichen Versuche mit Quillaja-Decoct unberührt lassen, andererseits ist es leicht, sich des gewonnenen Resultates noch durch andere Versuche zu versichern.

Wenn man auf eine Lamelle einen dünnen biegsamen Faden legt und zerstört die Lamelle auf der einen Seite des Fadens oder ersetzt sie durch eine Lamelle von geringerer Cohäsion, so wird in beiden Fällen, wie ich ausführlicher in einer früheren Untersuchung¹⁾ gezeigt habe, der Faden sich convex und kreisförmig nach der Lamelle mit größerer Spannung ziehen. Die Form des Fadens, welcher zwei Lamellen verschiedener Spannung trennt, giebt deshalb ein sehr empfindliches Mittel ab, zu erkennen, welche Lamelle die größere Spannung besitzt. Bildet man in einem ebenen Drahtkreise eine Lamelle und neigt dieselbe etwas gegen den Horizont, so wird bald die Ordnung der Farben anzeigen, daß die Lamelle oben dünner wie unten geworden ist; befestigt man nun einen dünnen Seidenfaden (am besten einfachen Coconfaden) mit beiden Enden am Drahtkreise, so daß er in der Lamelle lose schwebt (Fig. 17 Taf. IV), so wird derselbe zuerst seiner Schwere gemäß, die Form einer Kettenlinie annehmen, die ihre convexe Seite nach unten kehrt.

Es ist hierbei wohl zu bemerken, daß ein solcher Faden und mag er noch so dünn seyn, nie eigentlich auf der Lamelle schwimmt, sondern dieselbe vollständig in zwei gesonderte Lamellen theilt, deren bewegliche Begränzung er bildet, eine Thatsache, die äußerlich durch den plötzlichen

1) Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander, Pogg. Ann. 1869. Bd. 137, S. 362.

Sprung der Farben zu beiden Seiten des Fadens hervortritt. Und in der That, da auf der einen Seite des Fadens sich die obere dünne, auf der anderen die untere dicke Lamelle befindet, so erleidet derselbe eine eigenthümliche und interessante Veränderung seiner Form: An einer Stelle beginnt er langsam aus der Convexität nach unten in eine solche nach oben überzugehen (Fig. 18 Taf. IV), die von ihm gebildete Curve zeigt einen Wendepunkt, der Theil des Fadens, der seine convexe Seite nach oben kehrt, wird immer gröfser, der andere immer kleiner und das Spiel endigt damit, dafs der Faden fast genau halbkreisförmig seiner Schwere entgegen nach oben gekrümmt ist (Fig. 19 Taf. IV). Löst man nun das eine Ende des Fadens vom Drahtkreise und überläfst es den wirkenden Kräften, so zieht sich der Faden rasch noch weiter nach oben in die Lamelle hinein, deutlich die von der oberen Lamelle ausgeübte Spannung verrathend. Dieser Versuch ist leicht anzustellen, nur vermeide man eine zu grofse Dicke des Fadens und eine zu starke Neigung der Lamelle, weil in beiden Fällen die Schwere des Fadens eine störende Rolle spielt.

Ebenso wie durch die Neigung läfst sich noch auf andere Weise die Lamelle zu einer Seite des Fadens dünner als die zur anderen machen. Die einfachste Methode wäre vielleicht die, dafs man einen Faden, ihn lose mit beiden Händen haltend, mit einer ebenen horizontalen Lamelle in Berührung bringe, so dafs er die ganze Lamelle durchschneidet, ohne straff gespannt zu seyn.

Bewegt man nun den ganzen Faden senkrecht zu seiner Hauptrichtung, so wird die eine der beiden Lamellen gröfser, die andere kleiner, die erstere wird in Folge dessen dünner als die zweite. Der Einflufs dieser Verschiedenheit der Dicke zeigt sich dadurch, dafs der Faden kreisförmig convex nach der dünneren Lamelle hinein gekrümmt ist und löse ich das eine Ende des Fadens, sich noch weiter in diese hineinzuziehen bestrebt ist.

Aehnlich verhält sich ein Faden, der in Schleifenform (Fig. 20 Taf. IV) auf eine Lamelle gelegt ist, so zwar, dafs

man die Schleife beliebig zuziehen und lösen kann. Zieht man die Schleife zu, so wird die innere eingeschlossene Lamelle dicker seyn wie die äußere ringförmige, die selbst wegen ihrer jetzt größeren Ausdehnung dünner geworden ist; die Schleife nimmt genau Kreisform an und zeigt deutlich das Bestreben, sich zu erweitern.

Es werden sich noch viele Methoden ersinnen lassen, welche geeignet sind, die Lamelle auf einer Seite des Fadens dünner als die auf der anderen Seite zu machen; es genügt z. B. das Fortnehmen der Flüssigkeit der einen Lamelle mittelst eines Holzstäbchens; ebenso können diese Versuche sehr schön dadurch variirt werden, daß man nicht ebene, sondern gekrümmte Lamellen, z. B. Blasen, Schraubenflächen usw., anwendet; es genüge hier, diese Versuche soweit beschrieben zu haben, als sie zur Herleitung unseres Satzes nothwendig erscheinen. Nur noch einen Versuch möchte ich erwähnen, der, wenn er auch in seiner Erklärung mit den obigen Erscheinungen übereinstimmt, doch bestimmt ist, eine Lücke in einer von mir in diesen Annalen veröffentlichten Untersuchung ¹⁾ »Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander« auszufüllen. In jener Arbeit, welche die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer andern, z. B. des Oels auf Wasser, auf den Unterschied der Oberflächenspannungen der betreffenden Flüssigkeiten zurückführt, wird ein Versuch beschrieben, der mit dieser Ausbreitung im innigsten Zusammenhange steht, gleichsam den einfachsten Fall derselben bildet. Mit einer Lamelle oder einem Lamellar-System von Oel wird ein Tropfen Seifenflüssigkeit in Berührung gebracht; derselbe breitet sich zu einer kreisförmigen Lamelle innerhalb der Oel-Lamelle aus, und ersetzt diese endlich vollständig. Hr. van der Mensbrugghe, der diesen Versuch wiederholte, giebt an, daß sich derselbe in größerem Maasstabe mit Saponinlösung und Seifenwasser anstellen lasse; mich haben neuere Erfahrungen gelehrt, daß noch besser mit Quillaja-Decoct und Seifenwasser zu operiren sey, da Quillaja-

1) Pogg. Ann. 1869, Bd. 137, S. 363.

Decoct einmal grössere Spannung wie Seifenwasser besitzt, dann aber auch fast ebenso gute Lamellen als dieses liefert.

Bei dieser Erscheinung nun tritt eine eigenthümliche Störung ein, wenn man auf eine recht grosse Quillaja-Lamelle nur sehr wenig Seifenwasser bringt, vielleicht nur so viel wie an der Spitze eines kleinen Haarpinsels adhärirt. Dieses Tröpfchen breitet sich zuerst ziemlich regelmässig innerhalb der Quillaja-Lamelle aus, bald aber wird die Geschwindigkeit der Ausbreitung geringer und endlich gleich Null, d. h. die Quillaja-Lamelle wird nicht vollständig verdrängt, sondern umgiebt ringförmig die im Innern kreisförmig schwebende Seifen-Lamelle. Die letztere ist nämlich jetzt, wie auch die Ordnung ihrer Farben zeigt, so dünn, daß ihre Spannung gleich der der Quillaja-Lamelle geworden ist. Hieraus ist es auch klar, wenn auch vielleicht noch andere Ursachen hinzutreten, warum die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander auch nur eine begrenzte ist, warum der Tropfen Oel, wenn er auf Wasser, der Tropfen Seifenwasser, wenn er auf Oel gebracht wird, die dargebotene Fläche meist nicht ganz und gar, sondern nur bis zu einem Umfange, der Grösse des Tropfens entsprechend, überzieht.

Wenn es also erwiesen scheint, daß die Spannung der Lamellen bei geringerer Dicke zunimmt, daß die Lamellen fast augenblicklich nach ihrem Entstehen diesem Einfluß unterworfen sind, so bleibt eine Erscheinung zu erklären, die mit diesem Gesetze im scheinbaren Widerspruch steht, die Erscheinung nämlich, daß eine Lamelle, besonders wenn sie gegen den Horizont geneigt ist, an verschiedenen Stellen verschieden dick seyn kann. In der That, in einer ebenen Lamelle sowohl wie in einem gekrümmten Lamellar-System müssen die tangentialen Kräfte an irgend einem Punkt im Gleichgewicht seyn; haben wir aber den einfachsten Fall, eine geneigte ebene Lamelle, so wäre die Spannung, die einen Punkt derselben nach oben zieht, grösser als diejenige, die ihn nach unten zieht, da erstere einem dünneren Stück der Lamelle angehört als die letztere und die Spannung mit der Dünne wächst.

Wenn wir aber die wirkenden Kräfte näher untersuchen, so ist es eben nicht der Unterschied der Spannungen allein, welchen der Punkt unterworfen ist, und der folgend er freilich (wie in dem vorher erwähnten Versuche der Faden) nach oben wandern müßte, sondern es tritt die Wirkung der Schwere hinzu, diese zieht ihn nach unten und addirt sich zur Spannung des unteren Theiles der Lamelle. Gleichgewicht wird also seyn, wenn für jeden Punkt die Spannung der oberen dünnen Lamelle gleich ist der Summe aus der Schwere und der Spannung der unteren Lamelle.

Manchem Beobachter wird es aufgefallen seyn, und am klarsten tritt die Erscheinung hervor, wenn man das vergrößerte Bild einer geneigt stehenden Lamelle auf eine weiße Fläche projectirt, daß die Theilchen der Lamelle nicht blos ihrer Schwere gemäß eine Bewegung nach unten, sondern auch eine solche und zwar lebhaft nach oben zeigen. Diese letztere Bewegungen, die sonst ganz unverständlich seyn würden, beruhen eben auf jenem Unterschied der Spannungen der oberen Theile der Lamelle und der unteren, und ebenso wie ein Kampherstückchen auf Wasser im Spiel der Spannungs-Unterschiede an seinem Umfange die eigenthümlichen Bewegungen zeigt, so drehen und bewegen sich die einzelnen Theile einer Lamelle und geben zu jenen rasch wechselnden Farbenspielen Anlaß, wie sie die kleinste Lamelle sogar noch unter dem Mikroskop zeigt.

Ich werde nicht versuchen, mich hier schon auf eine Discussion des gefundenen Resultates einzulassen. Die Theorie schien dem Hauptgesetz gemäß über die vollkommene Beweglichkeit der Flüssigkeiten, so wie den bisher bekannten Gesetzen der Molecularkräfte gemäß das entgegengesetzte Resultat zu fordern; die Versuche sind unzweideutig und es bleibt übrig, die Theorie zu ergänzen. Ob die Entfernung der Theilchen bei einer dünnen Lamelle gleich der einen dickeren sey, oder ob sich nicht vielmehr eine dünne Lamelle immer mehr dem Zustande eines festen

elastischen Häutchen nähere, und die Theilchen sich mehr von einander entfernen, sind Fragen, die mit dem angeführten Gesetze in naher Verbindung zu stehen scheinen.

Sicher scheint jedoch, daß die Erscheinungen, daß Platten um so fester an einander haften, je dünner die zwischen ihm befindliche Flüssigkeitsschicht ist, daß ferner Leim um so besser kittet, je dünner er zwischen die Holzstücke gebracht wird, auch mit dem obigen Versuche in nahem Zusammenhange stehen.

Fassen wir noch einmal zum Schluß die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so scheint erwiesen:

- 1) Daß eine Lamelle schon gleich nach ihrem Entstehen eine Dicke hat, die kleiner ist als der doppelte Wirkungsradius der Molecularkräfte, daß also die Spannung einer Lamelle keine Constante, sondern eine Function der Dicke ist.
- 2) Daß die Spannung einer Lamelle zunimmt, wenn die Dicke abnimmt.

**VII. Ueber den Einfluß der Temperatur auf die
Empfindlichkeit der Spectral-Reactionen;
von E. Cappel,
Bergassessor.**

Schon die Entdecker der Spectral-Analyse, Kirchhoff und Bunsen, wiesen in ihrer ersten über diesen Gegenstand veröffentlichten Abhandlung ¹⁾ darauf hin, daß die Intensität der Spectren der Alkalien und alkalischen Erden mit der Steigerung der angewendeten Temperatur zunehme, ohne sich indessen ausdrücklich darüber auszusprechen, ob die vergrößerte Lichtstärke lediglich in der vermehrten

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 161.

Flüchtigkeit dieser Metalle oder in der hierdurch verstärkten Empfindlichkeit der Spectralreactionen zu suchen sey.

Zur Entscheidung dieser Frage und um die Empfindlichkeitsgränze derjenigen Metalle zu bestimmen, über welche bisher zuverlässige Angaben nicht vorliegen, wurden die Salzlösungen der zu untersuchenden Metalle zwischen den Polen eines kleinen Stöhrer'schen Funkeninductors verflüchtigt, dessen secundäre Rolle eine Höhe von 20 und einen Durchmesser von 9 Cm. hatte und bei Erregung durch drei bis vier Grove'sche Becher einen Funken von $1\frac{1}{2}$ Cm. Länge zu liefern vermochte.

Als Elektroden erwiesen sich die von Al. Mitscherlich¹⁾ angegebenen Bündel aus feinen Platindrähten sehr zweckmässig, die ein leichtes und sicheres Aufsaugen der Probe gestatten und hierdurch das unter Einwirkung des Funkenstroms leicht eintretende mechanische Fortschleudern der Flüssigkeit verhindern. Die Reinigung dieser Platindrähtbündel, von denen der Bequemlichkeit halber stets eine grössere Anzahl vorrätig zu halten ist, wird am besten bewirkt, wenn dieselben als Anode eines schwachen galvanischen Stroms in verdünnte Säure getaucht werden.

Es scheinen sich nämlich bei der hohen Temperatur des elektrischen Funkens, namentlich in dem Falle der Anwendung von concentrirteren Lösungen, Legirungen von Platin und den betreffenden Metallen zu bilden, da weder eine lange und anhaltende Behandlung mit Säuren, noch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali das Spectrum von den Linien der angewandten Metalle, wohin übrigens nicht blos die eigentlichen Metalle, sondern diese im weitesten Sinne (z. B. Lithium) gehören, zu befreien vermag. Nach mehrstündiger Behandlung der Elektroden in der Zersetzungs- zelle des galvanischen Stromkreises erhält man jedoch gewöhnlich ein Spectrum von befriedigender Reinheit.

Sowohl das äussere Aussehen der Spectren, wie direct angestellte Vergleiche ergeben, dass für den beabsichtigten Zweck die Einschaltung einer Leidener Flasche in den in-

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. I, S. 456.

ducirten Draht nicht zweckmäßig war. Die gesteigerte Stärke der Metallinien wird in diesem Falle mehr wünschenswerth durch die verstärkte Helligkeit des Hintergrundes, die äußerst zahlreichen und hellen Linien der atmosphärischen Luft und die Nothwendigkeit, unter diesen Verhältnissen die Millimeter-Scale des Spectroskops stark zu erleuchten. Es ist möglich, vielleicht sogar wahrscheinlich, daß unter anderen Bedingungen und namentlich bei gesteigerter Leistungsfähigkeit des Inductors diese Verhältnisse andere werden; wenigstens scheinen die Angaben von Kirchhoff¹⁾ hierauf hinzuweisen.

Zur Bestimmung der Reactionsfähigkeit der einzelnen Metalle wurde dieselbe Methode angewendet, deren sich Kirchhoff und Bunsen²⁾ beim Caesium und Rubidium bedienten. Von jedem Metallsalze und zwar gewöhnlich dem Chloride wurde eine Reihe von Lösungen hergestellt, deren Concentrationsgrad eine geometrische Reihe mit dem Exponenten 2 bildete, so daß jede folgende Lösung den doppelten Verdünnungsgrad der vorhergehenden hatte. Mit diesen Lösungen wurden vermittle eines Platindrahtes, dessen Ende in ein etwa 1 Milligr. schweres Tropfenröhrchen verflochten war, die negative Elektrode des Funkeninductors befeuchtet, und hierauf der Funkenstrom durch das Spectroskop analysirt, indem successive von den verdünnteren zu den concentrirteren Lösungen fortgeschritten wurde, bis die Linien des betreffenden Metalls, deren Lage für das benutzte Instrument vorher genau festgestellt war, deutlich erkannt wurden.

Bei den äußerst geringen Spuren, um deren Nachweisung es sich hier handelt, ist es von Wichtigkeit, bevor der Inductor in Thätigkeit gesetzt wird, das Auge vor das Ocular des Beobachtungsfernrohrs zu bringen. Ohne Beihülfe einer zweiten Person wird dieser Zweck erreicht.

1) Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspectrum, 1. Th. S. 7.

2) Pogg. Ann. Bd. 113, S. 380.

wenn an die Spitze der Stahlnadel, welche in Verbindung mit einer verschiebbaren Metallkugel bei den Stöhrer'schen Apparaten die Bewegung des oscillirenden Ankers regulirt, ein dünner Faden befestigt wird, der von hier um die Inductionsrolle bis zur Hand des Experimentirenden reicht. Ein gelindes Anziehen des Fadens vermag dann den Inductor jeder Zeit in und außer Thätigkeit zu setzen, während das Auge des Beobachters sich ununterbrochen vor dem Fernrohrocular befindet.

Die folgende Tabelle enthält als Resultate der angestellten Beobachtungen in der zweiten Columnne die Minima der Gewichtsmengen, auf das betreffende Element in *metallischem* Zustande bezogen, welche die Gränze der Reactionsfähigkeit bezeichnen und in der dritten Columnne diejenigen Linien auf die von Al. Mitscherlich angegebene Scale¹⁾ bezogen, welche bei dieser Gränze im Spectrum noch sichtbar waren. Die griechischen Buchstaben dieser Columnne bezeichnen die identischen Linien der gewöhnlichen Flammenspectren.

Tabelle No. 1.

Name des untersuchten Metalls	Empfindlichkeit in Milligrammen bei Anwendung des Ind. Funk.	Empfindlichste Linien
1. Caesium	$\frac{1}{4000}$	α
2. Rubidium	$\frac{1}{1000}$	α
3. Kalium	$\frac{1}{400}$	α
4. Lithium	$\frac{1}{40\ 000\ 000}$	α
5. Baryum	$\frac{1}{900\ 000}$	65
6. Strontium	$\frac{1}{100\ 000\ 000}$	70. (δ)
7. Calcium	$\frac{1}{10\ 000\ 000}$	41,6
8. Magnesium	$\frac{1}{500\ 000}$	98,5
9. Chrom	$\frac{1}{4\ 000\ 000}$	99,1
10. Mangan	$\frac{1}{200\ 000}$	60,2
11. Zink	$\frac{1}{600\ 000}$	81
12. Indium	$\frac{1}{20\ 000}$	α

1) Pogg. Ann. Bd. 121, Taf. V und VI.

Name des untersuchten Metalls	Empfindlichkeit in Milli-grammen bei Anwendung des Ind. Funk.	Empfindlichste Linien
13. Kobalt	$\frac{1}{15\ 000}$	32
14. Nickel	$\frac{1}{600}$	108,3
15. Eisen	$\frac{1}{26\ 000}$	55
16. Thallium	$\frac{1}{80\ 000\ 000}$	α
17. Kadmium	$\frac{1}{18\ 000}$	93,9
18. Blei	$\frac{1}{20\ 000}$	27
19. Wismuth	$\frac{1}{70\ 000}$	76,7
20. Kupfer	$\frac{1}{20\ 000}$	95. 97,5. 100
21. Silber	$\frac{1}{12\ 000}$	108
22. Quecksilber	$\frac{1}{10\ 000}$	53,4
23. Gold	$\frac{1}{4000}$	80,2
24. Zinn	$\frac{1}{17\ 000}$	65.

Aus der zweiten Columne der vorstehenden Tabelle, in welcher die Reihenfolge der einzelnen Metalle nach ihrem chemischen Verhalten geordnet ist, lässt sich im Allgemeinen das Resultat ableiten, dass die Empfindlichkeit der Spectralreactionen bei der Temperatur des benutzten Inductionsfunkens mit einem Minimum bei der Kaliumgruppe der Alkalien (Cae, Rb, Ka) beginnt, dann sehr schnell bei den alkalischen Erden und einem Theil der schweren Metalle steigt, um von da ab wieder langsam zu sinken, so dass zum Theil die Reactionsfähigkeit auf den bei der Kaliumgruppe beobachteten Grad zurücksinkt. (Au.)

Aus der dritten Columne erhellt, dass mit Ausnahme des Kupfers bei allen untersuchten Metallen eine specifisch charakteristische Linie das Maximum der Empfindlichkeit repräsentirt.

Hinsichtlich einzelner Metalle ist Folgendes zu bemerken. Eine Prüfung der Natriumverbindungen auf dem gewählten Wege war aus bekannten Gründen nicht möglich; nur im Allgemeinen konnte aus der Beschaffenheit des Spectrums der Schluss gezogen werden, dass die Empfindlichkeit der Natriumreaction bei der Temperatur des Inductionsfunkens wahrscheinlich grösser ist, wie in der Bunsen'schen Gas-

flamme. Das Natrium würde daher in spectraler Beziehung der Gruppe des Lithiums, nicht der des Kaliums beizuzählen seyn.

Hinsichtlich der Kalkverbindungen stellen sich bei der Temperatur des Inductionsfunken ähnliche Schwierigkeiten ein, wie sie für das Natrium schon in den Flammenspectren auftreten. Reines destillirtes Wasser, welches nur kurze Zeit mit Glasgefäßen in Berührung gewesen ist, zeigt fast immer die charakteristische Linie 41,6, welche identisch ist mit der einzigen *Metall* Linie im blavioletten Felde, welche bei der Temperatur der Gasflamme auftritt. Es war daher auch nicht möglich, mit Sicherheit die äußerste Empfindlichkeitsgränze dieses Körpers zu bestimmen; wahrscheinlich ist sie bedeutend höher als angegeben und etwa der des Strontiums gleich zu setzen.

Die für Eisen, Kobalt und Nickel erhaltenen Resultate ergeben wahrscheinlich wegen der äußerst großen Schwerflüchtigkeit dieser Körper zu kleine Werthe, insofern die Stärke des benutzten Inductionsapparats hier nicht ausreichte; bei kräftigeren Inductoren werden ohne Zweifel sich Resultate erzielen lassen, welche der chemischen Stellung dieser Metalle mehr entsprechen. Dafs im Uebrigen bei zur Bildung von Spectren ausreichender Temperatur die Flüchtigkeit an sich ohne merklichen Einfluß auf die Reactionsfähigkeit ist, beweist vor Allem das Beispiel des Quecksilbers, dessen Empfindlichkeit vollständig seiner chemischen Stellung in der Reihenfolge der Metalle entspricht.

Die ungemeine und der chemischen Stellung des Metalls nach anomale Empfindlichkeit der Thalliumreaction findet ein entsprechendes Analogon in den chemischen Eigenschaften dieses Elements, welches, obwohl zu den schweren Metallen zählend, durch die Auflöslichkeit seines Oxyds in Wasser an Alkalien und alkalische Erden erinnert.

Die für die Reactionsempfindlichkeit der aufgeführten 24 Metalle ermittelten Resultate stimmen in keiner Weise mit den von Brassack ¹⁾ gefundenen Zahlen; es ist indes-

1) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 4, S. 87.

sen leicht zu erkennen, daß das von diesem Autor eingeschlagene Verfahren nicht zu richtigen Resultaten führen konnte. Die von ihm gewählte Methode, aus dem Gewichtsverlust der metallischen Elektroden, welchen diese in der Zeiteinheit (Secunde) durch das Ueberspringen des Inductionsfunkens erleiden, die Reactionsfähigkeit der betreffenden Metalle abzuleiten, setzt nämlich zur Erlangung richtiger Resultate die Bedingung voraus, daß erstens die Empfindlichkeit der Spectralreactionen umgekehrt proportional der Flüchtigkeit des betreffenden Metalles sey, und zweitens, daß die Gewichtsverminderung der Metallelektroden lediglich durch Verdampfung entstanden sey. Die erste Voraussetzung ist unbewiesen und, auch abgesehen von den von mir erhaltenen Resultaten, gänzlich unwahrscheinlich; die zweite widerlegt sich aus Brassack's eigenen Angaben: Denn nach diesen würde sich Zink, welches schon unter dem Schmelzpunkt des Eisens destillirt, schwieriger verflüchtigen als dieses. Er giebt nämlich für jenes als Gränze der Spectralreaction $\frac{1}{6500}$, für dieses $\frac{1}{2500}$ Milligr. an. Die Erklärung für die scheinbar geringere Flüchtigkeit des Zinks liegt wohl in dem auch anderweit bekannten Umstande, daß der Inductionsfunke nicht nur durch Wärme, sondern auch mechanisch abreißend an den Elektroden wirkt, und die abgerissenen Metalltheile nicht sämmtlich in den dampfförmigen Zustand übergeführt worden.

Das vollständig Unzutreffende der Brassack'schen Methode springt aber am besten in die Augen, wenn man erwägt, daß nach ihr leicht verdampfbar und spectralanalytisch zugleich sehr empfindlichen Körpern, wie dieß z. B. das Thallium unzweifelhaft ist, eine relativ sehr geringe Reactionsfähigkeit zukommen würde.

Die folgende Tabelle No. 2 ist aus älteren Beobachtungen mit der Modification zusammengestellt, daß sämmtliche Angaben auf den Metallgehalt der betreffenden Verbindungen reducirt wurden.

Tabelle No. 2.

Name des Metalls	Reactionsfähigkeit bei der Temperatur der Bunsen'schen Gasflamme in Milligr.
1. Caesium	$\frac{1}{25000}$
2. Rubidium	$\frac{1}{7000}$
3. Kalium	$\frac{1}{3000}$
4. Natrium	$\frac{1}{14000000}$
5. Lithium	$\frac{1}{600000}$
6. Baryum	$\frac{1}{2000}$
7. Strontium	$\frac{1}{30000}$
8. Calcium	$\frac{1}{50000}$
9. Mangan	$\frac{1}{83}$
10. Indium	$\frac{1}{2000}$
11. Thallium	$\frac{1}{50000}$
12. Kupfer	$\frac{1}{200}$

Die angegebenen Zahlen für die Körper *sub* 1) bis 8) sind den Angaben Kirchhoff's und Bunsen's¹⁾, diejenigen *sub* 9) und 12) denjenigen Simmler's²⁾ und die *sub* 11) derjenigen Lamy's³⁾ entnommen.

Für das Indium lag eine entsprechende Angabe nicht vor; ich bestimmte daher die Empfindlichkeit desselben auf demselben Wege, der für die mit Hülfe des Inductionsfunken beobachteten Reactionen eingeschlagen war, in Ermangelung von Leuchtgas mit Hülfe der von Rexroth⁴⁾ angegebenen Alkoholgaslampe zu $\frac{1}{400}$ Milligr. Da die Temperatur dieser Flamme niedriger ist als diejenige des Bunsen'schen Brenners, suchte ich durch Vergleich mit anderen Körpern einen annähernden Werth zu gewinnen, welcher der Temperatur des letzteren entspricht.

Nach zu diesem Zweck angestellten Versuchen wurde die Reactionsfähigkeit von Ca, Sr und Tl in der Rexroth'schen Lampe zu resp. $\frac{1}{4000}$, $\frac{1}{7000}$ und $\frac{1}{5000}$ Milligr. gefunden;

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 161 und Bd. 113, S. 380.

2) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 1, S. 353.

3) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 1, S. 481.

4) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 3, S. 455.

sie war also um das 4 bis 10fache geringer wie für den Bunsen'schen Brenner. Man wird daher die Empfindlichkeit der Indiumreaction bei der Temperatur des letzteren zu mindestens $\frac{1}{5 \cdot 400} = \frac{1}{2000}$ Milligr. schätzen können.

Dividirt man mit den Zahlen der zweiten Columnne von Tabelle No. 2 in die entsprechenden Werthe der Tabelle No. 1, so erhält man für die betreffenden Metalle das Verhältniß der Reactionsfähigkeit bei der Temperatur des Inductionsfunken zu derjenigen bei der Temperatur der Gasflamme.

Tabelle No. 3.

Name des Metalls	Verhältniß der Reactionsfähigkeit im Inductionsfunken zu derjenigen in der Gasflamme
1. Caesium	$\frac{1}{8}$
2. Rubidium	$\frac{1}{7}$
3. Kalium	$\frac{1}{7}$
4. Lithium	70 : 1
5. Baryum	450 : 1
6. Strontium	3300 : 1
7. Calcium	330 : 1
8. Mangan	2400 : 1
9. Indium	44 : 1
10. Thallium	1600 : 1
11. Kupfer	70 : 1.

Die Bedeutung dieser Zahlen ist nachstehend erörtert.

Schon Kirchhoff wies darauf hin¹⁾, daß das Spectrum des Kaliums bei der Temperatur des Inductionsfunken erheblich weniger intensiv erscheine, als in der nicht leuchtenden Gasflamme; schon hieraus läßt sich *a priori* die geringere Empfindlichkeit der Spectralreaction dieses Metalls bei jener Temperatur folgern. Diese Folgerung gilt, wie die Zahlen *sub* 1) bis 3) der vorstehenden Tabelle zeigen, nicht nur für das Kalium, sondern für sämtliche Metalle

¹⁾ Kirchhoff, Unters. über das Sonnenspectr. 2. Thl. S. 7.

der Kaliumgruppe (Ca, Rb, K). Es ist ferner erwiesen, dass bei der Temperatur der Wasserstofflampe und namentlich der Knallgaslampe bei den Alkalien neue Spectrallinien sichtbar werden, welche bei gleicher Leistungsfähigkeit optischen Apparats weder in der nichtleuchtenden Gaslampe noch in dem Inductionsfunken auftreten. Dies scheint von dem Uebergang zu den alkalischen Erden, namentlich Lithium zu gelten, da die blaue Linie dieses Metalls weder in den Kirchhoff'schen Tafeln angegeben ist, noch von mir wahrgenommen werden konnte.

Für die übrigen Metalle, einschliesslich des Lithiums, ergibt die Tabelle, dass bei der Temperatur des Inductionsfunkens die Empfindlichkeit der Spectralreactionen auf das 40 bis 3000fache derjenigen steigt, welche bei der Temperatur der Gaslampe stattfindet. Zugleich tritt im Spectrum des Inductionsfunkens zahlreiche neue Linien auf, welche bei niedrigeren Wärmegraden nicht sichtbar waren.

Combinirt man diese Erscheinungen, so liegt es nahe, dieselben in folgenden Sätzen zusammen zu fassen. Die Bestätigung im Einzelnen freilich weiteren Forschungen vorbehalten zu lassen muss.

1) Mit steigender Temperatur nimmt die Empfindlichkeit der Spectralreactionen und die Zahl der Spectrallinien zu einem gewissen Temperaturgrade zu; wird die Temperatur über diesen Grad hinaus gesteigert, so findet in diesen Beziehungen eine Abnahme statt.

2) Linienreichthum und Empfindlichkeit einer Spectralreaction sind in der Weise correlate Erscheinungen, dass bei einer bestimmten Temperatur, wo jener am stärksten ausgebildet ist, auch diese ihr Maximum erreicht.

3) Derjenige Temperaturgrad, bei welchem das Maximum der Empfindlichkeit stattfindet, ist für die verschiedenen Metalle verschieden; derselbe steigt im Allgemeinen von den Alkalien zu dem elektro-negativen Ende der Metallreihe.

Zur Vermeidung von Missverständnissen mache ich ausdrücklich darauf aufmerksam, dass, wo im Vorstehenden

1) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 1, S. 459.

Linien des Spectrums die Rede ist, hierunter immer die dem Metall entsprechenden Streifen verstanden sind und sich nicht auf die Bänder oder Linien der Verbindungsspectren beziehen.

Nach meinen Erfahrungen nimmt die bei niedriger Temperatur empfindlichste Metalllinie auch bei gesteigerter Wärme diesen Rang ein. Es gilt dies z. B. unbedingt vom Li, Sr, Ca, In, Tl. Wie aus einem Vergleich mit den von Al. Mitscherlich publicirten Tafeln ¹⁾ hervorgeht, scheint dies indessen bei anderen Metallen z. B. Mn und Ba nicht der Fall zu seyn.

Als practisches Ergebniss der vorstehenden Erörterungen läßt sich der Satz aufstellen, daß die Spectralanalyse der Alkalien am vortheilhaftesten etwa bei der Temperatur der Knallgasflamme, diejenige der übrigen Metalle bei derjenigen des elektrischen Funkens vorgenommen wird.

Da mit Anwendung stärkerer Inductoren unzweifelhaft auch die Temperatur des Funkens zunimmt, so ist es höchst wahrscheinlich, daß hierdurch für eine große Reihe von Metallen die Empfindlichkeit der Spectralreactionen über die oben mitgetheilten Gränzwerthe hinaus gesteigert zu werden vermag; unzweifelhaft aber dürfte es seyn, daß die Wahl einer zweckmäßigen Temperatur für die Empfindlichkeit der Spectralanalyse nicht weniger wichtig ist, als die Anwendung des Spectroskops selbst. Denn nimmt man z. B. an, daß von Strontium im Wege der gewöhnlichen Analyse noch $\frac{1}{160}$ Milligr. nachweisbar ist, so würde die Analyse des Flammenspectrums des Bunsen'schen Brenners noch $\frac{1}{300}$ dieser Menge nachweisen, während der elektrische Funke noch $\frac{1}{3000}$ der durch das Flammenspectrum erkennbaren Menge angiebt.

Auch für die Entdeckung neuer Metalle scheint die Anwendung höherer Temperaturen von großer Bedeutung zu seyn. Erwägt man beispielsweise, daß, abgesehen von dem Jargonium, alle spectralanalytisch entdeckten Metalle unter Anwendung der Gasflamme aufgefunden zu seyn scheinen,

1) Pogg. Ann. Bd. 121 a. a. O.

und dadurch die Zahl derjenigen Metalle, welche überhaupt bei dieser Temperatur ein Spectrum geben, fast verdoppelt worden ist, so leuchtet ohne Weiteres ein, daß die Wahrscheinlichkeit der Auffindung neuer Metalle unter Anwendung des elektrischen Funkens eine sehr groÙe ist, da sowohl die Feinheit wie der Umfang dieser Art der Analyse hierdurch erheblich gesteigert werden.

Dortmund, im December 1869.

**VIII. Ueber Knochenhauer's Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung für die oscillatorische elektrische Entladung in einem verzweigten Schließungsbogen;
von W. Feddersen.**

Nachdem ich in dem 130. Bande dieser Annalen S. 439 u. f. die Theorie der elektrischen Flaschenentladung auf den Fall angewendet hatte, wo der Schließungsbogen eine Zweigleitung enthält, und gezeigt, daß gewisse, von Knochenhauer aufgefundene Anomalien der Wärmeentwicklung, in den einzelnen Zweigen aus den Grundprincipien der Elektrizitätslehre ihre natürliche Erklärung finden, hat der genannte Experimentator im 133. Bande d. Ann. S. 447 u. f. sowie S. 655 u. f. eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, aus welchen er eine Discordanz zwischen Theorie und Erfahrung abzuleiten sucht. Es war meine Absicht, nicht bloß negativ zu zeigen, daß die von Knochenhauer geführte Rechnung in ihren Grundlagen falsch ist, in Folge dessen seine daraus gezogenen Schlüsse unzutreffend sind, sondern auch positiv durch Experimente zu beweisen, daß in der That Theorie und Erfahrung auch im verzweigten Schließungsbogen, soweit man Erstere durch Letztere zu prüfen im Stande ist, vollkommen Hand in Hand gehen oder materiell den

Differenzpunkt näher anzugeben. Bereits hatte ich mir verschiedene Apparate herstellen lassen, als persönliche Verhältnisse mich veranlaßten, von einer experimentellen Behandlung des Gegenstandes wenigstens vorläufig abzusehen. Um nun die Einwürfe Knochenhauer's gegen die Theorie nicht länger unerledigt zu lassen, beschränke ich mich auf die Ausführung des ersten Theils meines Planes, nämlich die Besprechung der a. a. O. von Knochenhauer veröffentlichten Experimente, und der von ihm dafür versuchten Berechnung, wobei sich zeigen wird, daß die Versuche, weit entfernt, die Richtigkeit der Theorie in Zweifel zu stellen, vielmehr, soweit sie eine approximative Controle der Theorie zulassen, als Stütze derselben dienen können.

Zunächst möge kurz recapitulirt werden, warum es sich handelt.

Entladet man eine Leydener Flaschenbatterie durch einen gut leitenden einfachen Schließungsbogen, so oscillirt, wie durch Theorie und Erfahrung hinreichend bewiesen, die vorher in der Batterie angehäuften Elektricität, durch Wärmeabgabe und Arbeitsleistung sich verzehrend, zwischen den inneren und äußeren Belegungen¹⁾.

Die Theorie für einen einfachen Schließungsbogen läßt sich auch auf den Fall anwenden, wo sich in demselben ein Zweigsystem befindet.

In meiner Abhandlung über die Theorie der Stromverzweigung bei der elektrischen oscillatorischen Entladung a. a. O. habe ich unter gewissen Voraussetzungen den Ausdruck für die Stromstärke entwickelt, welche in irgend einem Augenblick in einem von zwei Zweigen stattfindet. Aus

- 1) Der mathematische Ausdruck für die Existenz dieser oscillatorischen Entladungsweise ist bekanntlich in der Bedingung

$$\frac{4}{A\beta} > \frac{W^2}{4A^2}$$

enthalten, wo β die Capacität der Batterie, W der Widerstand des Schließungsbogens und A die elektrodynamische Constante (das Strompotential oder die elektrodynamische Capacität) des Letzteren bedeutet.

der Formel für diese Stromstärke habe ich durch Integration einen Ausdruck, abgeleitet für die Wärmeentwicklung an zwei identischen Prüfungsstellen der Zweige (also z. B. in zwei gleichen, in die Zweige eingeschalteten Luftthermometern). Der Ausdruck war eine complicirte Formel, welche sich jedoch unter beschränkenden Annahmen außerordentlich vereinfachen liefs. Es ergab sich nämlich, dafs die in einem Zweige entwickelte Wärmemenge in diesem Falle umgekehrt proportional wurde dem Quadrat der elektrodynamischen Constante dieses Zweiges, analog wie die Erwärmung in dem Zweige eines *galvanischen* Schließungsbogens umgekehrt proportional dem Quadrat des galvanischen Widerstands seyn würde.

Ferner machte ich a. a. O. darauf aufmerksam, dafs bei verschiedenen Versuchen von Knochenhauer die erwähnten beschränkenden Annahmen zutreffend scheinen, und, dafs er in diesen Fällen die Wärmeentwicklung umgekehrt proportional mit dem Quadrat der von ihm so genannten »äquivalenten Länge« gefunden hat. Ich sprach es aus, dafs in diesen Fällen die »äquivalente Länge« (wenigstens annähernd) als ein Ausdruck für das Strompotential und mithin in gewisser Weise als eine physikalische Constante zu betrachten sey. Als Consequenz davon hob ich hervor, dafs in jenen Fällen die »äquivalente Länge« in derselben Art und in demselben Sinne wie die elektrodynamische Constante nur von Figur und Dimensionen des Zweigdrahtes sich abhängig zeigt.

Zugleich erwähnte ich, dafs bei einer andern Anzahl von Versuchen, wo Knochenhauer die »äquivalente Länge« von dem Material des Zweigdrahtes, von der Gröfse der Batterie, so wie von dem Widerstand der Hauptleitung des Schließungsbogens abhängig findet, hinreichender Grund zu der Annahme vorhanden ist, dafs die beschränkenden Bedingungen nicht erfüllt sind, unter denen die Erwärmung einer Prüfungsstelle in einem Zweige dem reciproken Quadrate der elektrodynamischen Constante dieses Zweiges proportional gesetzt werden darf. Die »äquivalente Länge«,

durch die reciproke Wurzel aus dem Werthe der Erwärmung bestimmt, läßt sich dann nicht mehr als eine physikalische Constante des in dem Zweige angewandten Leitersystems betrachten.

Untersucht man mit Hülfe der allgemeinen, a. a. O. von mir entwickelten Erwärmungsformel theoretisch, wie sich der unter beschränkenden Annahmen gefundene einfache Ausdruck der Erwärmung ändert, wenn man die eine oder andere der Beschränkungen fallen läßt, so findet man eine Aenderung, welche dem Sinne nach durchaus der Aenderung entspricht, welche Knochenhauer bei seiner »äquivalenten Länge« gefunden hat; dieß habe ich ebenfalls a. a. O. des Weiteren auseinandergesetzt, ohne jedoch die Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung für einzelne Versuche Knochenhauer's numerisch nachzuweisen. Eine solche Nachweisung müßte ihr Mißliches haben, weil auf der einen Seite die Figur und Anordnung der Drähte bei Knochenhauer nicht genau genug beschrieben war, um danach eine genauere Auswerthung der elektrodynamischen Constante vornehmen zu können, auf der andern Seite aber die Auswerthung selbst, bei nicht ganz einfachen geometrischen Figuren unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten bietet¹⁾. Dennoch ließen sich in manchen Fällen vielleicht gewisse wahrscheinliche Werthe ermitteln.

Wenigstens versucht Knochenhauer für einige²⁾ sei-

- 1) Die elektrodynamische Constante (oder das Strompotential, auch elektrodynamische Capacität genannt) eines Leiters muß ja durch Integration von

$$\frac{8}{c^2} \iint \frac{ds ds'}{r} \cos \theta \cos \theta'$$

über den ganzen Leiter gefunden werden. (Die Buchstaben haben hier die gewöhnliche, auch von Kirchhoff gebrauchte Bedeutung.)

- 2) Knochenhauer theilt in derselben Abhandlung an verschiedenen Stellen mehrere Versuche mit, in denen Verhältnisse (Magnetisirungen theils von eisernen Leitungsdrähten, theils von in Inductionsrollen geschobenen Eisendrahtbündeln) vorkommen, welche der Vereinfachung halber, von Anfang an, bei Entwicklung der Formeln ausgeschlossen waren. Da die Bedingungen, für welche die Formeln der elektrischen Entladung abgeleitet sind, sowohl in den Thomson'schen und Kirchhoff'schen

ner, in diesen Annalen Bd. 133 beschriebenen Versuche, eine Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung anzustellen, und hiervon soll in Folgendem die Rede seyn.

Zunächst bespricht Knochenhauer in der vorliegenden Abhandlung einen Fall, wo ein $33^m,532$ langer, $1^m,184$ dicker Kupferdraht das eine Mal als »gestreckter Draht«, das andere Mal als Spirale von 32 Windungen mit $3'' = 6^m,767$ Abstand zweier benachbarter Windungen zum Versuch diente. Die »aequivalenten Längen« sind von Knochenhauer in gewöhnlicher Weise bestimmt, und der Versuch fällt in die Kategorie derjenigen, für die ich behauptet habe, daß die »aequivalente Länge« wenigstens annäherungsweise als ein Ausdruck des Strompotentials für den betreffenden Draht in der angewandten Form und Aufspannungsart anzusehen sey. Knochenhauer findet aus dem Versuch das Verhältniß der »aequivalenten Länge« für den »gestreckten Draht« zu derjenigen für die Spirale, wie

$$1 : 6,73.$$

Es kommt nun darauf an, für beide Formen der gebrauchten $33^m,532$ die elektrodynamische Constante zu entwickeln, und das Verhältniß zu bilden, welches der Theorie nach mit dem eben angegebenen übereinstimmen soll.

Für die zweite Form (die Spirale) die elektrodynamische Constante zu bilden, ist nach der von Kirchhoff, in diesen Annalen Bd. 121, S. 560 gegebenen Formel nicht schwer.

Wenn man hier, wie auch später, den Factor $\frac{8 \cdot 2 \cdot 33532}{c^2}$ fortläßt, beträgt sie nach Knochenhauer bei einem zu $6^m,767$ angenommenen Abstand der Windungen

$$46,4441,$$

Abhandlungen, als auch von mir a. a. O. erörtert wurden, so brauche ich auf diese Versuche wohl nicht mehr einzugehen; ebenso darf ich mich wohl einer jeden Polemik enthalten gegen die Einführung eines besonderen »elektrischen« Widerstandes, den jeder der Zweige außer seinem galvanischen Widerstand nach besitzen soll. (S. Knochenhauer a. a. O. S. 660.)

nach meiner Berechnung bei einem zu $6^{\text{mm}},756$ angenommenen Abstand ¹⁾)

46,50.

Für die erste Form, die $33^{\text{m}},532$ »gestreckten Drahtes«, die Constante zu bilden, hat jedoch weit größere Schwierigkeit. Knochenhauer setzt freilich ohne Weiteres die Constante einfach gleich $\log \frac{L}{\alpha}$, wo L die Länge und α der Radius des Drahtes ist, also hier gleich

$$\log \frac{33,532}{0,592}$$

und findet darnach das gesuchte Verhältniß

1 : 4,23.

So einfach liegen indessen die Sachen nicht; es bedarf vielmehr einer sorgfältigen Ueberlegung, welche Form wohl dem »gestreckten Draht« entsprechen möge, und welche Vernachlässigungen bei der Bildung des Ausdrucks erlaubt sind. Die von Kirchhoff gegebene Formel

$$\frac{8}{c^2} \cdot 2L \log \frac{L}{\alpha}$$

(oder wie oben $\log \frac{L}{\alpha}$, mit Weglassung des Factors $\frac{8}{c^2} \cdot 2L$) für die elektrodynamische Constante eines Drahtes von der Länge L und dem Radius α bezieht sich zunächst auf Werthe von L und α , für welche $\log \frac{L}{\alpha}$ gegen die Einheit eine sehr große Zahl ist. Diefes trifft in unserem Falle nicht zu; wir würden daher schon mit größerer Annäherung die elektrodynamische Constante des »gestreckten Drahtes« erhalten, wenn wir die von Kirchhoff, diese Annalen Bd. 100, S. 200 zu Ende vernachlässigte Zahl — 1 dem Logarithmus addiren, allein es kann in unserem Falle von einem geraden Drahte überhaupt nicht die Rede seyn.

Es ist leicht einzusehen, daß, wenn in einem Zweige eine Inductionsrolle (von immerhin geringer Ausdehnung) *cet. par.* durch einen »gestreckten Draht« ersetzt wird, oder

1) Es ist der Abstand, welchen ich früher an den von Knochenhauer mir zugesandten Rollen gemessen hatte.

wenn von zwei Zweigen der eine aus einer Induction der andere aus einem »gestreckten Drahte« besteht, so werden dieses »gestreckten Drahtes« in keiner Entfernung von einander seyn können, als die Inductionsspirale. Man könnte daher für die elektrische Constante des $33^m,352$ »gestreckten Drahtes« dieselbe Formel anwenden wollen, welche Kirchhoff für einen kreisförmigen, oder etwa für einen, in einem Quadrates aufgespannten Draht, gegeben hat; dieses würde nicht statthaft seyn, weil Knochenspirale $33^m,532$ Draht gar nicht direct in »gestreckten Draht« der Spiralförmigkeit verglichen hat, sondern als M »äquivalente Länge«, die Länge eines Drahtes von 20 bis 30 Fuß gebraucht, hiermit anzeigt, und erst, mit Anwendung dieser Hülfs »äquivalente Länge« unserer aus den $33^m,532$ gewickelten Spirale ermittelt hat.

Wir werden daher, um auf das Experiment Rücksicht zu nehmen, uns die $33^m,532$ in Theile zerlegt denken, die elektrodynamische Constante in Theile zerlegt denken, und aus der Summe ¹⁾ der so erhaltenen Theile mit dem oben angegebenen Werthe für die Inductionsspirale Verhältniß bilden müssen. Die Zahlen, die bei Ausführung dieser Operationen für das gesuchte Verhältniß geliefert sind:

1) wenn wir den $33^m,532$ langen Draht uns in Theile zerlegt denken,

a) bei Annahme der Kreisform,

1 : 5,78,

b) bei Annahme der Quadratform,

1 : 6,07;

2) wenn wir uns den betreffenden Draht in Theile zerlegt denken,

1) Die einzelnen Theile sind in derjenigen gegenseitigen Lage, in der es gestattet ist, die Induction je zweier aufeinander zu gegen die Induction jedes einzelnen auf sich selbst.

a) bei Annahme der Kreisform,

1 : 5,93,

2) bei Annahme der Quadratform,

1 : 6,26.

n sich diese Zahlen schon bedeutend dem von Knochenhauer durch den Versuch gefundenen Verhältniss (73) der „äquivalenten Längen“, so ist noch zu bemerken, dass weder eine besonders angenäherte Kreisform, noch eine dergl. Quadratform für Knochenhauer's Experiments wahrscheinlich ist, dass aber, wie eine einfache Rechnung ergibt, eine Abweichung von dieser Form, wenn zwei von demselben Strome gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung durchflossene Leitertheile einander genähert werden, in jedem der beiden Fälle eine Verkleinerung der Zahl mit sich bringt, welche wir als elektrodynamische Constante des 33^m,532 langen Drahtes in „gestreckter“ Form zu setzen haben, woraus eine Annäherung des gesuchten Verhältnisses an das von Knochenhauer gefundene resultirt. Erinnet man sich nur der mässigen Feinheit der Beobachtungen mit dem Galvanometer überhaupt, und berücksichtigt ferner, dass über die Unkenntniss der Figur, welche der Schliessungsschreiber, nicht zu wissen ist, ob nicht noch weitaus andere Einwirkungen von anderen Theilen des Schliessungssystems auf die 20 bis 30 Fufs Draht, womit die Rollen verbunden wurden, stattgefunden haben, so kann man in der That überrascht seyn, dass es möglich war, bis zu solcher Annäherung Beobachtung und Theorie in Einklang zu

beobachtungen von Knochenhauer S. 453 a. a. O. ebenfalls vollständig conform mit der Theorie; sie zeigen auch natürlich nur mit einer Genauigkeit, wie sie dem Experimentes entspricht, dass man die „äquivalenten Längen“ eines Drahtsystems constant findet, wenn man gut leitenden Zweigen eines gut leitenden Schliessungssystems experimentirt, und die eine der entwickelten

Wärmemengen an den identischen Prüfungsstellen nicht sehr klein wird gegen die andere.

Die darauf folgenden Beobachtungsreihen (No. 2 bis 7) mit langem und dünnem Platindraht in einem Zweige, gehören in diejenige Kategorie, wo die von Knochenhauer bestimmte »aequivalente Länge« dieses Zweiges, keine physikalische Constante ist, wo sie vielmehr eine complicirte Function verschiedener Bedingungen des Experimentes bildet: — eine aus der Beobachtung abgeleitete Zahl, die zu kennen in der Regel kein weiteres Interesse hat. Dafs die Veränderung dieser Zahl, welche Knochenhauer merkwürdiger Weise auch hier noch »aequivalente Länge« nennt, obgleich er das Unzutreffende dieser Benennung eingesteht ¹⁾, in demselben Sinne erfolgt, wie die Theorie es verlangt, geht schon aus früheren Versuchen Knochenhauer's hervor, und ist schon in meiner Abhandlung »Ueber die Theorie der Stromverzweigung etc.« besprochen. So interessant es auch wäre, eine wirkliche Berechnung der Versuche anzustellen, um zu sehen, ob ähnliche Verschiedenheiten zwischen den Zahlen der Theorie und des Experimentes stattfinden, wie sie Kirchhoff früher für meine Beobachtungen der Oscillationsdauer gefunden hat, so mufs man doch mit den von Knochenhauer gegebenen Daten darauf verzichten.

Seite 457 und 458 theilt Knochenhauer einige Versuche mit, welche aus schon angeführten Gründen (s. Anm. S. 642) nicht hierher gehören.

Seite 459 bis 460 zur Hälfte, sind Versuche mitgetheilt, welche das, übrigens schon früher bestätigte Resultat der Theorie, dafs die am Ende einer Entladung durch die einzelnen Zweige schliesslich entwichenen Elektricitätsmengen sich umgekehrt verhalten wie die galvanischen Widerstände dieser Zweige, auf's Neue bestätigen.

1) Seite 455 sagt Knochenhauer: »die strenge Bedeutung von *aequivalent* läfst sich in diesem Fall überhaupt nicht feststellen, insofern sie aussagt, dafs eine Drahtverbindung für einen Kupferdraht in gestreckter Form, abgesehen vom Widerstand, substituirt werden kann, ohne die ganze Art und Weise der Batterieentladung zu ändern.«

Die auf Seite 460 bis 461 sowie in der Fortsetzung S. 655 bis 660 angeführten Galvanometerbeobachtungen zeigen, daß dasselbe Verhalten noch stattfindet, wenn in einem Zweige namhafte Magnetisirungen weichen Eisens durch die Entladung hervorgebracht werden: ein bemerkenswerthes Resultat des Versuchs, aber, insofern bei Entwicklung der Theorie dieser Fall ausgeschlossen wurde, nicht hierher gehörig. Ebenso wenig die auf denselben Seiten angeführten Thermometerbeobachtungen. Es folgt also auch nicht im Entferntesten daraus, daß die Theorie (wie Knochenhauer S. 660 meint) »nicht mit den durch die Versuche gegebenen Thatsachen übereinstimme.«

Noch weniger als die letzten Beobachtungen, steht das auf S. 661 bis 664 Vorgebrachte, in irgend einer Beziehung zu meiner theoretischen Untersuchung über die Stromverzweigung; nirgends findet sich in dieser Untersuchung der Fall behandelt, wo in einem Zweige eine Unterbrechung der Leitung stattfindet, nirgends der Fall, wo der Hauptbatterie eine Nebenbatterie beigeordnet ist. Es soll damit nicht gesagt seyn, daß sich die mathematische Theorie der Elektrizität nicht auch auf diese Fälle anwenden liefse; allein die von mir aufgestellten Formeln beziehen sich nicht darauf; man darf sich daher auch nicht wundern, daß diese Formeln die, durch derartige Versuche gefundenen »Thatsachen nicht ausdrücken.«

Auf Seite 666 folgt die Ausführung einer Integration; dieselbe würde mich nicht befremden, wenn es sich hier um die Entwicklung der Theorie handelte, oder wenn eine Formel gewonnen würde, die sich in besserer Weise auf die vorliegenden Versuche anwenden liefse; da aber Beides nicht der Fall ist, so darf ich auch die daran geknüpften, mir zum Theil unverständlichen Betrachtungen mit Stillschweigen übergehen.

Das, was nun bis Seite 672 folgt, ist im Wesentlichen ein Versuch, die auf S. 454 u. f. aufgeführten, mit einem dünnen Platindraht angestellten Beobachtungen, mit der von mir in der mehrfach genannten Abhandlung gegebenen For-

mel (für die Erwärmung in den Zweigen eines Schließungsbogens durch eine oscillatorische Batterieentladung) numerisch zu vergleichen. Dafs die Versuche sich dazu nicht eignen, habe ich schon oben gesagt, doch möge es mir gestattet seyn, zu zeigen, wie oberflächlich der Verfasser sich über die Schwierigkeiten hinweggeholfen hat.

Seite 667 macht er die Annahme, dafs der Widerstand des Zweigsystems bei der oscillatorischen Entladung gleich $\frac{1}{4} \frac{(\sqrt{\vartheta_1} + \sqrt{\vartheta_2})^2}{\vartheta} \cdot (\omega_1 + \omega_2)$ gesetzt werden könne, wo ϑ , ϑ_1 , ϑ_2 die Erwärmungen an identischen Prüfungsstellen respective im Stamm und in den Zweigen I und II, ω_1 und ω_2 die galvanischen Widerstände der Zweige sind; — eine willkürliche Annahme, die durch Nichts begründet wird.

Seite 667 bis 671 ¹⁾ macht er die ebenfalls willkürliche Annahme, dafs die elektrodynamische Constante des Zweigsystems gleich der halben elektrodynamischen Constante des gut leitenden Zweiges gesetzt werden könne ²⁾.

1) Dafs Knochenhauer hier, wie an andern Orten, öfters einfach von Länge spricht, wenn er »aequivalente Länge« meint, gehört zu den vielen Ungenauigkeiten im Ausdruck, die seine Auseinandersetzungen nicht selten ganz unverständlich machen.

2) Aus Gleichung (1) und (2), diese Annalen Bd. 130, S. 441 folgt:

$$w_1 i_1 + a_1 \frac{di_1}{dt} = w i + a \frac{di}{dt}$$

wo w und a respective den Widerstand und die elektrodynamische Constante des Zweigsystemes (dasselbe als Ganzes genommen) bezeichnen, die übrigen Buchstaben aber die dort angegebene Bedeutung haben. Findet eine oscillatorische Entladung statt, so kann man die in derselben Abhandlung zu findenden Werthe von i_1 , $\frac{di_1}{dt}$, i und $\frac{di}{dt}$ als Functionen von t einsetzen und erhält eine Gleichung, welche für alle Werthe von t gelten muß. Setzen wir $t = 0$ und schreiben $A_0 + a$ statt A , wobei A_0 die elektrodynamische Constante des *Schließungsbogens ohne das Zweigsystem* bedeutet, so erhalten wir durch Reduction

$$a = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}$$

als *allgemein gültig für eine oscillatorische Entladung*. Es bezeichnen hier, wie wohl kaum zu erwähnen nöthig, a_1 und a_2 die elektrodynamischen Constanten der einzelnen Zweige.

Auf Seite 671 bespricht er eine dritte Schwierigkeit, nämlich die Umwandlung der »äquivalenten Länge« in die elektrodynamische Constante. Schon oben auf Seite 643 bis 645 habe ich ausführlich besprochen, daß für den »gestreckten Draht«, durch dessen Länge die »äquivalente Länge« der gebrauchten Inductionsrollen gemessen wird, die elektrodynamische Constante nicht in der Weise berechnet werden darf, als wäre er ein geradliniger Draht von unendlich kleinem Durchmesser.

Die auf Seite 454 Anm. 3 von Knochenhauer gemachte und hier auf S. 672 benutzte Angabe, daß ein 5 Fuß langer, auf eine enge Glasröhre gewickelter Kupferdraht eine seiner natürlichen gleiche »äquivalente« Länge habe, ist ungenügend, weil man von den Fehlergrößen des Versuches, der zu diesem Schlusse geführt, keine bestimmte Vorstellung hat.

Ob die Berechnung der absoluten Widerstände des Schließungsbogens und seiner einzelnen Theile ohne directe Vergleichung mit einem absoluten Normalwiderstande, hinreichend genaue Zahlen liefern könne, will ich dahingestellt seyn lassen; jedenfalls möchte ich aber hier darauf aufmerksam machen, daß bei Berechnung der Erwärmung nach $\int i^2 dt$ die fehlerhaften Werthe aus i im Allgemeinen in quadratischer Form im Resultat erscheinen.

Es erweist sich also die Ermittlung der Constanten bei dem Versuche Knochenhauer's, die Theorie mit der Erfahrung zu vergleichen, als vollkommen ungenügend; doch nicht dieß allein; ich vermisse in der Abhandlung noch die Besprechung eines anderen wesentlichen Punktes. Bei Entwicklung der Formeln für die Stromstärke in jedem der beiden Zweige eines verzweigten Schließungsbogens machte ich die Voraussetzung, daß die Inductionswirkungen der beiden Zweige auf einander, so wie auf die Stammleitung, gegen die Inductionen, welche jedes einzelne Glied auf sich selbst ausübt, vernachlässigt werden könnten; dieser Vor-

aussetzung wird in der Knochenhauer'schen Abhandlung mit keiner Silbe gedacht und auch aus der Beschreibung des Versuches ist nicht ersichtlich, ob sie erfüllt war.

**IX. Ueber das Schwimmen des festen Eisens auf flüssigem; nebst Bemerkung über den Trèves'schen Versuch;
von Dr. L. Overzier in Cöln.**

Festes Eisen schwimmt auf flüssigem; es ist dies eine Beobachtung, die Jeder leicht anstellen kann, wenn er nur in eine Eisengießerei sich begeben, und zur Zeit des Gusses ein Stück schon erkaltetes, festes Eisen auf die noch flüssige Masse werfen will. Die Thatsache steht fest; eine hinreichende, alle Entgegnung beseitigende Erklärung wurde aber bis jetzt meines Wissens noch nicht gegeben, obgleich das Problem schon in mehreren Hauptversammlungen des sächsischen Ingenieur-Vereins und des Vereins deutscher Ingenieure zur Besprechung vorlag.

Es liegt sehr nahe, zunächst an die allgemein bekannte, dabei für den Haushalt der Natur so überaus wichtige Eigenthümlichkeit des Wassers zu denken, demgemäfs dasselbe von 3° R. auf- und abwärts an Dichte abnimmt, und zwar ist nach übereinstimmenden Versuchen von Dufour, Despretz, Kopp und Duvernoy die Ausdehnung vom Zustande seiner größten Dichte bis zum Gefrierpunkte fast doppelt so groß, als die bis zur Siedhitze. Gefäße, in denen Wasser gefriert, selbst starke eiserne Bomben, springen, Baumstämme platzen bei großer Kälte. Die Lockerung des Bodens durch Ausfrieren, die Zersprengung von Felsen durch Erstarren des Wassers in den Spalten und Rissen etc. sind nur Folgen der unwiderstehlichen Kraft, mit welcher sich jene Ausdehnung vollzieht. Uebrigens steht das Was-

ser in dieser Hinsicht nicht vereinzelt da. Das Rose'sche, aus 2 Theilen Wismuth, 1 Theil Blei und 1 Theil Zinn bestehende Metallgemisch dehnt sich nur bis zur Temperatur von $35^{\circ},3$ R. stufenweise aus, zieht sich dann bei weiterer Erwärmung rasch zusammen und erreicht bei $55^{\circ},2$ R. seine größte Dichtigkeit. Aehnlich verhält sich absoluter Alkohol, welcher nach Versuchen von Tralles seine größte Dichte bei $-89^{\circ},5$ C. erreicht, bei noch niedrigerer Temperatur sich jedoch wieder ausdehnt. Recknagel untersuchte den Einfluss, den ein Zusatz von Alkohol auf das Erstarren des Wassers ausübt. Er fand die Intervalle für die Ausdehnung des wasserhaltigen Weingeistes größer als beim Wasser, während sie bei Salzlösungen bekanntlich geringer sind. Auch Wismuth dehnt sich beim Erstarren stark aus, wahrscheinlich auch Antimon. Der Grund dieser Erscheinung ist wohl darin zu suchen, daß die Massetheilchen bei ihrer mit dem Dichtigkeitspunkte beginnenden Neigung sich zur krystallinischen Structur zu ordnen, sich wahrscheinlich nach gewissen Richtungen hin anziehen, nach anderen abstoßen und so von dem Zustande gleichförmiger Anziehung, welcher die Kugelform bedingt, sich entfernen. Die Beobachtungen von Savart, denen gemäß das Wasser im Zustande seiner größten Dichtigkeit das Maximum, unmittelbar darauf, bei $+1$ bis $+2^{\circ}$ C. das Minimum seiner Zähigkeit besitzt, und dieselbe dann bis 0° wieder zunimmt, deuten darauf hin, daß, wie Savart bemerkt, die Wassertheilchen während dieses Ueberganges aus dem flüssigen in den festen Zustand um ihren Schwerpunkt sich drehen, indem sie hierbei vorübergehend in eine solche Lage gerathen, daß sie sich untereinander in einem Zustande schwankenden Gleichgewichtes befinden, und können um so weniger befremden, wenn man berücksichtigt, daß die Krystallform des Eises höchst wahrscheinlich eine hexagonale Säule ist.

Wenn Meister, gestützt auf einen, in dies. Ann. Bd. 104, S. 657 mitgetheilten Versuch, das Vorhandenseyn von Luftbläschen als Ursache des geringeren specifischen Gewichtes des Eises annehmen möchte, so dürfte bei den entsprechen-

den Beobachtungen von C. Brunner, welcher das specifische Gewicht selbst des luftfreien Eises geringer als das des Wassers fand, jedenfalls der aus dem Meister'schen, immerhin interessanten Versuche gezogene Schluss ein verfehlter seyn. Die Eismasse sinkt unter, nicht weil sie durch Entweichen der Luft schwerer wird, sondern weil das Wasser nach Verringerung des auf ihm lastenden Atmosphärendruckes sich ausdehnt, also specifisch leichter wird, eine Ausdehnung, der die feste Eismasse nicht in gleicher Weise unterliegt.

Anders verhält es sich dagegen bei Gufseisen. Es läßt sich nachweisen, daß kaltes festes Eisen dichter und daher relativ schwerer ist als flüssiges. Man weiß ferner, daß das flüssige Eisen die Formen, in welche es gegossen wird, sehr genau ausfüllt. In Folge der großen Zusammenziehung der flüssigen Masse beim Erstarren muß dabei das Modell immer noch um ein Gewisses größer seyn als der eiserne Gegenstand, welcher durch den Gufs erhalten werden soll. Festes Eisen nimmt ein geringeres Volumen ein, als eine gleiche flüssige Masse, müßte also in derselben untersinken. Weßhalb schwimmt es?

Der Hinweis auf den innigeren Zusammenhang der Molecüle an der Oberfläche einer Flüssigkeit, als in ihren Inneren zeigt sich schon auf den ersten Blick als unhaltbar. Feine Nähnadeln, Erdtheile usw. schwimmen freilich auf specifisch leichterem Wasser, indem sie die Oberfläche wie ein leicht gespanntes Häutchen eindrücken. Aber dieses Schwimmen dauert nur so lange, als sie nicht übernetzt sind. Sobald sie naß geworden sind, mit andern Worten, sobald das Häutchen durchbrochen ist, sinken sie sehr rasch unter. Anders verhält es sich beim festen Eisen, indem die einzelnen selbst niedergetauchten Stücke mit einer gewissen Kraft emporschnellen.

Als Ursache dieses Schwimmens lassen sich drei Möglichkeiten annehmen, deren Realität näher zu untersuchen mir jedoch augenblicklich Gelegenheit und Instrumente fehlten.

Man könnte zunächst darauf hinweisen, daß auch Eis bei
 gesetztem Erkalten sich zwar noch immer ausdehnt, dann
 sich rasch zusammenzieht. Es bekommt Spalten und
 2. Umgekehrt stellen sich auf weiten Eisflächen, wenn
 anhaltender Kälte das Wetter wärmer wird, die Schol-
 wie Kartenhäuser auf und schieben sich oft an 6 Fufs
 noch mehr über das Ufer hinaus. Auch der Alkohol,
 n er über $-89^{\circ},5$ C. erkaltet wird, nimmt wieder schnell
 Dichte zu. So könnte denn auch das erstarrte Eisen,
 n auch anfangs namentlich, so lange es im Contacte mit
 heissflüssigen Masse seinem Schmelzpunkte sich noch
 nahe befindet, in der That specifisch leichter seyn, als
 flüssige Eisen, daher schwimmen; bei fortgesetztem Er-
 en dagegen in Folge der fortschreitenden Zusammenzie-
 ; wieder specifisch schwerer als die noch flüssige Masse
 len. Mehrere Anzeichen sprechen für diese Erklärung.
 Es ist bekannt, daß Eisen- und Zinkgüsse sich durch
 se Schärfe und Sauberkeit auszeichnen, weniger die von
 sing und Tombak. Der Blei-Antimongufs zeigt dagegen
 ler schöne Feinheit und Schärfe. Eine Erklärung des
 egenden Abkühlungsprocesses müßte füglich drei Perio-
 unterscheiden.

Nach dem Füllen der Form giebt zunächst das eingegos-
 Metall denjenigen Theil seiner Wärme, durch welchen
 ber den Schmelzpunkt erhitzt wurde, theils an die Form
 s an die Luft ab. Um daher eine zu schnelle Abkühlung
 vermeiden, wodurch bei der zunehmenden Zähigkeit der
 er die Schärfe des Gusses leiden würde, muß die Form
 r hinreichend erwärmt werden. Bis zum Uebergange
 dem flüssigen in den festen Zustand hat erstens die Form
 usdehnung gewonnen, zweitens die eingegossene Masse
 bestimmte Zusammenziehung erfahren. Im Momente
 Erstarrens nimmt jedoch in Folge der neuen Anordnung
 kleinsten Theilchen das Volumen der eingeschlossenen
 se zu, so daß das Metall mit einer gewissen Kraft in
 feinsten Vertiefungen der Form sich hineinpreßt. Dabei
 bei Eisen-, Zink-, und Antimongüssen so ausgezeichnete

Schärfe der Abdrücke. Die allmähliche Zusammenziehung der Form beim Erkalten und der Druck, welcher dadurch auf die eingeschlossene Masse ausgeübt wird, dürfte vielleicht durch die im Augenblicke des Erstarrens frei werdende Wärme paralysirt werden. Zum Erzielen sauberer Güsse wäre demnach nicht nur die Ausdehnung der Form und die Zusammenziehung der Masse ins Auge zu fassen, sondern zugleich ein Zusatz solcher Metalle anzurathen, welche wie Wismuth, Antimon eine im Momente des Erstarrens erfahrungsgemäfs starke Ausdehnung besitzen. Beim Erkalten des erstarrten Stückes bis zur Temperatur der Atmosphäre tritt wieder Zusammenziehung ein, welche oft sehr beträchtlich wird und die im Erstarrungsmomente eingetretene Ausdehnung weit überragt. Der Modelleur oder Former mufs daher die Stärke dieses Schwindens genau kennen, um die erforderliche Gröfse der Form beurtheilen zu können. Doch variirt der Betrag ungemein nach der Natur des Metalles und nach besonderen Umständen in einzelnen Fällen, wobei voraussichtlich nicht nur die Gestalt und Gröfse des Gufsstückes, der Grad der Ueberhitzung des Metalles vor dem Eingiefsen in die Form, sondern auch die Ausdehnung des jedesmaligen Metalles beim Erstarren, sowie die Wärmeleitungsfähigkeit und der Ausdehnungscoëfficient der Form ihren Einflufs geltend machen.

Versuche an Ort und Stelle müssen das Nähere ergeben. Man bringe ein Handstück schon erkalteten Eisens auf die noch flüssige Masse. Dasselbe müfste, wenn ein dem Eise analoges Verhalten Grund des Schwimmens wäre, anfangs untersinken, und erst dann wieder an die Oberfläche kommen, wenn es eine dem Schmelzpunkte nahe Temperatur angenommen hat. Bei der Leitungsfähigkeit, welche Eisen für Wärme besitzt, kann der Moment nicht lange auf sich warten lassen. Die Eisenmasse mufs emporschnellen. Folgender, leicht anzustellende Versuch dürfte vielleicht die Frage über ein dem Eise analoges Verhalten zur Entscheidung bringen. Man fülle ein Platingefäfs mit geschmolzenem Eisen; im Contacte mit dem heifsflüssigen Inhalte wird sich dasselbe

ausdehnen. Um eine genaue Füllung zu erzielen, giesse man das Nöthige zu und verschliesse sorgfältig. Beim Erkalten des Ganzen muß, wenn beim Erstarren des flüssigen Eisens eine Zunahme des Volumens eintritt, das Gefäß springen, um so mehr, als das Platin sich gleichzeitig zusammenzieht. Im anderen Falle würde ein Reißen der Gefäßwände nur dann eintreten, wenn das Platin sich stärker wie Eisen zusammenziehen sollte, was aber für eine Temperaturverminderung von 100° auf 0° C. erfahrungsgemäß nicht der Fall ist.

Wie aber, wenn das auf die flüssige Masse gebrachte Stück festen Eisens, obgleich specifisch schwerer, ohne erst unterzutauchen, auf der Oberfläche schwimmen sollte? Obige Erklärung würde in diesem Falle unzureichend seyn. Man könnte geneigt seyn, im ersten Augenblicke an die tragende Kraft eingeschlossener Gase zu denken. Kupfer und Silber zeigen bekanntlich nach dem Erstarren eine blasige Structur. Nach Dick, Russell und Matthiessen wäre dieselbe jedoch keineswegs Folge absorbirter Gase, sondern durch Reduction des Kupferoxyduls durch Holzkohle zu erklären, welche mechanisch unter die Metallmasse gerissen wird durch die fortwährende Strömung, welche von der sich abkühlenden Oberfläche ausgeht. So lange das Ganze flüssig ist, scheidet sich Kohlenoxyd aus; so bald eine feste Kruste sich bildet, wird diese gehoben. Das während des Erstarrens sich bildende Kohlenoxyd bleibt, da es nicht entweichen kann, vertheilt in der Masse zurück, und ertheilt dem Kupfer jene blasige Structur. Beim Erkalten darf daher das geschmolzene Kupfer nicht einen Augenblick mit Sauerstoff in Berührung kommen. Es muß unter der Holzkohle erkalten und liefert dann einen dichten, festen Guß.

Anders verhält es sich beim Eisen. Hier ist das Ganze nach dem Erstarren unter sonst gleichen Umständen äußerst homogen und dicht. Uebrigens würde das Vorhandenseyn blasig aufgetriebener, mit Gasen angefüllter Räume *eo ipso* ein geringeres specifisches Gewicht bedingen. Das feste Stück ist aber von Hause aus specifisch schwerer als flüssi-

ges Eisen, und dennoch schwimmt es. Aber beim Erhitzen strömen die eingesperrten Gase und Wasserdämpfe mit einer gewissen Kraft aus. Könnte man nun nicht diesem Gasstrom die tragende Kraft zuschreiben? Warum treten denn nicht ähnliche Erscheinungen auch bei anderen Körpern ein, welche nachweisbar noch weit mehr Gase in sich aufgenommen haben. Uebrigens fängt das feste Eisen sehr bald an seiner Oberfläche zu schmelzen an. Dennoch schwimmt es weiter. Die Tragkraft der Gase müßte doch mit dem Aufhören des Ausströmens ebenfalls erlöschen.

Aber das Eisen zeigt sich bei höherer Temperatur sehr permeabel für Gase. Versuche von Sainte-Claire Deville und Troost ergaben, daß Wasserstoff und Stickstoff, nach neueren Versuchen auch Kohlenoxyd, vermöge der endosmotischen Zugkraft der Metalltheilchen durch eine erhitze Eisenmasse hindurchgehen. Dieselbe wirkt gleichsam wie eine Pumpe, welche die Gase einsaugt und nach Außen leitet. Es ist daher sogar sehr wahrscheinlich, daß bei diesem endosmotischen Einsaugen der Gase das Volumen des Eisens eine Ausdehnung erfährt und zwar mit einer ähnlichen Kraft, mit welcher capillares Eindringen von Feuchtigkeit in dörres Holz erfolgt. Wir hätten demnach nur eine Ausdehnung der Erscheinungen bei tropfbaren Flüssigkeiten auf gasförmige. Wenn auch die Kraft dieses Eindringens bisher keine practische Verwerthung fand, so doch die Thatsache selbst, indem Sainte-Claire Deville ein Eisenrohr in einem Ofen als das wirksamste Mittel empfahl, um die sich entwickelnden Wasserstoff- und Kohlenoxydgase zu entfernen. In Folge dieser mit innerer Nothwendigkeit erfolgenden Volumenzunahme wäre das Schwimmen leicht zu erklären. Es würden daher, um Gewißheit zu erlangen, solche festen Stücke nach einem längeren Contacte mit der heißflüssigen Masse auf specifisches Gewicht und aufgenommene Gase zu untersuchen seyn.

Eine dritte Möglichkeit bliebe noch zu besprechen. Es ist so gut wie gewiß, daß jede Strömung des molecularen

Gleichgewichtes an einem Körper Elektricität hervorruft. Berücksichtigen wir, daß durch Berührung ungleichartiger Molecüle, daß Temperaturdifferenzen selbst eines und desselben Metalles (Stoffes?), daß Druck und Stofs und im entgegengesetzten Sinne Spaltung und Trennung, daß selbst endosmotisches Eindringen von Gasen und Flüssigkeiten in poröse Stoffe, daß chemische Verbindung und Scheidung, daß Lichtstrahlen und Schallwellen als ebenso viele Elektricitätsquellen sich kund geben, so gewinnt die Vermuthung grofse Wahrscheinlichkeit, daß Elektricität nur eine Bewegungserscheinung und daher nur als eine Umwandlung der jedesmaligen Bewegungsform in die specielle der Elektricität aufzufassen sey ¹⁾. Doch sey dem, wie ihm wolle, wir haben in unserem Falle die verschiedensten Elektricitätsquellen mit einander und auf einander wirkend. Mögen die durch Contact oder, wenn man will, durch chemische Action erzeugten elektrischen Ströme (fein zertheilte, innig an einander liegende Kohlen- und Eisentheilchen bilden, Gase durchziehen die Masse) ungerichtet seyn, die thermoelektrischen Ströme, welche in Folge der Temperaturdifferenz zwischen den heifßflüssigen und noch festen kälteren Metalltheilchen in bestimmtem Sinne die Masse durchziehen, wirken richtend auf die Gesammtheit. Welche Schlüsse lassen sich hieraus auf das Schwimmen der Eisenmasse ziehen? Die Theile eines und desselben geradlinigen Stromes stoßen einander ab. Füllt man nämlich eine durch eine Scheidewand in zwei Abtheilungen getrennte Wanne mit Quecksilber und läßt in beiden Abtheilungen mit Seide überzogene Kupferdrähte schwimmen, welche an dem einen Ende durch einen die Scheidewand überbrückenden Bogen verbunden sind, werden dann die von den Polen einer Kette kommenden Drähte in den Verlängerungen der Arme in die Abtheilungen einge-

1) Ein näheres Eingehen auf die hier ausgesprochene Ansicht, wobei das Auftreten sog. positiver und negativer Elektricität, die verschiedene Natur des elektrischen Lichtes, die Gesetze elektrischer Spannung eine eingehende Betrachtung finden sollen, sey einem späteren Aufsatze vorbehalten.

taucht, so schwimmt der Kupferdraht auf dem Quecksilberfortgleitend zurück. Dasselbe findet in unserem Falle statt. Auch hier stoßen sich die einzelnen Theilchen desselben Stromes ab. Die Wirkung der an beiden Polen erfolgenden Abstossung äufsert sich nach oben, wohin die feste Masse entweichen kann; sie wird daher durch die repulsirende Kraft sowohl an den + als — Enden getragen. Wenn aber nicht bei allen Körpern in ähnlichen Fällen dieselbe Erscheinung auftritt, so müssen wir bedenken, daß die Richtung und Stärke der erregten Ströme von der Natur der jedesmaligen Substanz abhängt, daß die elektrische Abstossung je nachdem von der größeren specifischen Schwere überwunden wird. Wir wissen zudem, daß durch elektrische Strömung die Leiter magnetisch werden, und Eisen das *κατ' ἐξοχήν* magnetische Metall ist. Auch hat der Trèves'sche Versuch¹⁾ gezeigt, daß eine Gufsmasse von ihrem, einer Temperatur von 1300° entsprechenden flüssigen Zustande bis zur vollständigen Erkaltung stark magnetisch seyn kann. Doch blieben vielleicht in Betreff eines Punktes Zweifel. Daß in Folge der erkannten Ursachen elektrische Differenzen entstehen, ist gewiß; ob dieselben aber durch Strömung sich ausgleichen, darüber könnte man bei der nahen Aneinanderlagerung der Moleculi Scrupel empfinden. Wird aber nicht eine im Kreise aufgeführte Zamboni'sche Säule ebenso gut Ströme zeigen, als wenn die entgegengesetzt erregten Platten durch einen leitenden Draht verbunden sind? Zeigt nicht ein Wismuthring an einer Stelle erhitzt, einen Strom an? Verengen wir den Kreis bis zur Aneinanderlagerung der Theilchen, so sind wir zwar nicht mehr im Stande ein Galvanometer einzuschalten, wenn wir nicht wieder einen Kreis construiren wollen, doch die gerichteten Ströme bleiben in ihrer inneren Wirkung dieselben. Aber selbst im ungünstigsten Falle bleibt die elektrische Differenz, und die einzelnen Theile der offen gedachten Säule stoßen sich ebenso ab; daher das Schwimmen der festen Masse auf der

1) Ueber den Trèves'schen Versuch vergl. die Bemerkung am Schluß.

flüssigen. Doch scheint mir das Vorhandenseyn von Strömen wahrscheinlicher, indem die elektrische Erregung gerade bei der nahen Aneinanderlagerung der Molecüle eine stetige Ausgleichung, die fortdauernde Erwärmung bis zum Schmelzen eine stetige Erregung bedingt.

Welcher von diesen drei Fällen Realität beanspruche, ob sie nicht alle drei zusammenwirkend das Schwimmen hervorbringen, darüber müssen Untersuchungen an Ort und Stelle unterscheiden. Mir fehlten dazu Gelegenheit und Instrumente.

Bemerkung über den Trèves'schen Versuch.

Das Resultat des Trèves'schen Versuches darf wohl als sicher angesehen werden. Ebenso gewiss ist es jedoch, daß ein Magnet durch Erwärmen an Magnetismus verliert. Wie ist dieser scheinbare Widerspruch zu lösen? Durch Annahme thermo-elektrischer Ströme. Nach Peltier's Entdeckung entsteht, wenn durch zusammengelöthete Metalle ein Volta'scher Strom geleitet wird, Erwärmung oder Erkaltung, je nachdem die Richtung dieses Stromes entgegengesetzt oder einerlei ist mit der Richtung jenes thermo-elektrischen Stromes, der durch Erwärmen der betreffenden Löthstelle entsteht. Jeder Volta'sche Strom, welcher einen aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzten Bogen durchzieht, wird daher *eo ipso* in diesem einen thermo-elektrischen Strom entgegengesetzter Richtung erzeugen, welcher schwächend auf den ersten wirkt. Bei künstlich hervorgerufener Erwärmung wird dieser letztere noch verstärkt, und so bei hinreichender Erwärmung der erstere in seiner Wirkung aufgehoben. Beim Erkalten entstehen hingegen thermo-elektrische Ströme derselben Richtung, wie der Volta'sche. Es wird dadurch also nicht nur der natürliche thermo-elektrische aufgehoben, sondern noch die Wirkung des Volta'schen vermehrt.

X. Ueber neue Schwefelsalze; von R. Schneider.

(Vierte Abhandlung.)

Am Ende der letzten Abhandlung (s. d. Ann. I S. 604 bis 628) habe ich darauf aufmerksam gemacht das Dinatriumplatin-Sulfoplatinat mit überraschender Leichtigkeit den Austausch des Natriums gegen andere Metalle gestattet. An Verbindungen, die auf solche Weise Natriumverbindungen entstehen, wurden bereits bereits das Silberplatin-Sulfoplatinat und das Thalliumplatinat, deren Zusammensetzung durch die folgenden Formeln ausgedrückt ist:



Ich lasse nun zunächst die Beschreibung einiger Verbindungen folgen, die derselben Reihe angehören, die Stelle des Natriums zweiwerthige Metalle enthalten.

17. Kupferplatin-Sulfoplatinat.

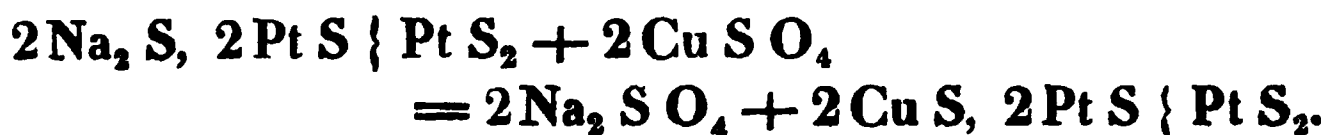
Diese Verbindung wird mit Leichtigkeit erhalten durch Zusatz einer verdünnten Kupfervitriollösung zu freigesetztem Dinatriumplatin-Sulfoplatinat bei möglichst trockener Luft. Obschon dabei die rothen Krystalle sofort dunkel schwarzblaue Farbe annehmen, so bedarf einer etwas längeren Einwirkung der Kupferlösung, Natrium bis auf den letzten Rest durch Kupfer zu ersetzen. Nach einiger Zeit filtrirt man die Krystalle ab,

1) In die Formel dieser Silber-Verbindung hat sich in der vorliegenden Abhandlung (l. c. S. 625 Z. 5 von oben) ein bedauerlicher Druckfehler eingeschlichen: selbstverständlich muß es am Ende der Formel heißen Pt S_2 .

Ein zweiter Druckfehler findet sich in derselben Abhandlung wo es in der ersten der beiden eingerückten Formeln statt Ti_2S lesen muß: Cu_2S .

sie mit kaltem Wasser aus und trocknet sie bei gelinder Wärme im Wasserbade.

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt im Sinne der Zeichen



Bei der Analyse derselben wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,570 Grm., durch Rösten an der Luft zersetzt, gaben 0,362 Grm. Platin und 0,100 Grm. Halb-Schwefelkupfer.

2) 0,274 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,410 Grm. schwefelsaures Baryum.

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Formel



Berechnet		Gefunden	
		I	II
2 Cu = 127,0	13,93 Proc.	14,03	—
3 Pt = 592,2	64,99 „	63,51	—
6 S = 192,0	21,08 „	—	20,55.
<u>911,2</u>	<u>100,00.</u>		

Diese Kupfer-Verbindung bildet ein Aggregat schwach glänzender; dunkelblaugrauer Krystallnadeln, die wahre Pseudomorphosen nach Dinatriumplatin-Sulfoplatinat sind. Dieselben sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig. Bei Luftzutritt erhitzt, verglimmen sie wie Zunder unter Ausstoßung von schwefliger Säure und Schwefelsäure zu einem schwarzgrauen Gemenge von metallischem Platin und Kupferoxyd.

An kochende Salzsäure und Salpetersäure geben sie unter partieller Zersetzung und mit Hinterlassung dunkel stahlgrauer Nadeln das Kupfer ab und selbst von kochendem Königswasser werden sie nur unvollständig zersetzt.

18. Bleiplatin-Sulfoplatinat.

Wird auf ähnliche Weise erhalten wie die vorige Verbindung unter Anwendung einer verdünnten Lösung von

neutralem Bleinitrat. Nachdem die Krystallchen sich gleichmäÙig dunkelschwarzgrau gefärbt haben, werden sie mit kaltem Wasser ausgewaschen. Hierbei scheint ein wenig des im UeberschuÙ angewandten Bleinitrats hartnäckig zurückgehalten zu werden.

Da über die Zusammensetzung dieser Verbindung — nach ihrer Bildung zu urtheilen — kaum ein Zweifel bestehen konnte, so habe ich geglaubt, mich bei der Analyse auf eine Bleibestimmung beschränken zu dürfen.

0,445 Grm., unter Kohlensäure scharf getrocknet, gaben, durch Schmelzen mit Salpeter und Soda zersetzt, 0,223 Grm. Bleisulfat.

Dieser Werth befindet sich mit der Formel



in genügender Uebereinstimmung.

	Berechnet:	Gefunden:
2Pb = 415,0	34,58 Proc.	34,16
3Pt = 592,2	49,35 „	—
6S = 192,0	16,07 „	—
<u>1199,2.</u>		

Die Verbindung bildet ein lockeres Aggregat dunkelschwarzgrauer, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständiger Nadeln, die beim Erhitzen an der Luft mit schwachem Knistern verglimmen unter Auftreten von schwefliger Säure und unter Hinterlassung eines grauen Gemenges von Platin und Bleisulfat. Von Salzsäure wird sie selbst beim Sieden nur wenig angegriffen; kräftiger wirkt Salpetersäure ein, wobei ein Theil des Bleis gelöst wird, während ein anderer als Sulfat neben Schwefelplatin im Rückstande bleibt. Kochendes Königswasser greift die Verbindung energisch an, doch erfolgt auch hierbei nur schwierig völlige Lösung, da ein Theil des Schwefelplatins der Zersetzung hartnäckig widersteht.

19. Quecksilberplatin-Sulfoplatinat mit Quecksilberchlorid.

Eine ähnliche Veränderung wie durch Kupfersulfat und Bleinitrat erfährt das frisch bereitete Dinatriumplatin-Sulfo-

platinat unter der Einwirkung einer mäßig concentrirten Quecksilberchloridlösung: es verwandelt sich dabei ziemlich schnell in ein schwammartig aufgelockertes Haufwerk dünner, dunkelashgrauer, fast glanzloser Nadeln.

Hierbei findet indess nicht nur eine Vertretung des Natriums durch Quecksilber statt, sondern es wird zugleich etwas unzersetztes Quecksilberchlorid so fest gebunden, daß es selbst durch anhaltendes Waschen mit Wasser der Verbindung nicht wieder entzogen werden kann. Die Menge desselben scheint gewissen Schwankungen unterworfen und theils von der Concentration der angewandten Lösung, theils von der Dauer ihrer Einwirkung abhängig zu seyn. Wendet man eine kaltgesättigte Quecksilberchloridlösung im Ueberschuß an und läßt man dieselbe so lange einwirken, bis die graue Krystallmasse hinsichtlich ihres Farbentons keine bemerkbare Veränderung mehr erleidet, so beobachtet man an dem Präparate eine Zusammensetzung, die sich der Formel



angenähert zeigt, ohne derselben indess genau zu entsprechen.

- 1) 0,332 Grm. hinterließen nach dem Glühen an der Luft 0,116 Grm. metall. Platin.
- 2) 0,332 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,088 Grm. Chlorsilber und 0,296 Grm. schwefelsaures Baryum.

Die obige Formel verlangt:			Gefunden;	
34,34	Proc.	Platin	34,94	Proc.
46,32	»	Quecksilber	46,21	» (Diff.)
8,22	»	Chlor	6,62	»
11,12	»	Schwefel	12,23	»
<hr/> 100,00.			<hr/> 100,00.	

Die Verbindung ist wie die unter 17 und 18 beschriebenen vollkommen luftbeständig. Beim Erhitzen im Glasrohr giebt sie ein Sublimat, das neben Schwefelquecksilber und metallischem Quecksilber auch Quecksilberchlorür ent-

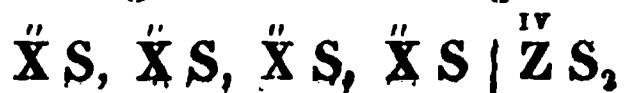
hält. Bei freiem Luftzutritt erhitzt, läßt sie zunächst Chlorquecksilber entweichen, bei höherer Temperatur tritt unter Entwicklung von schwefliger Säure Verglimmung ein und der Glührückstand besteht aus reinem Platin, welches noch deutlich die Nadelform der ursprünglichen Krystalle erkennen läßt.

Von Salzsäure wird die Verbindung selbst in der Wärme nicht angegriffen; Königswasser wirkt zersetzend darauf ein, doch erfolgt auch nach lange fortgesetztem Kochen keine vollständige Lösung.

Wie schon früher angegeben wurde, wirken auch neutrale Eisenoxydul-Manganoxydul-Cadmiumoxyd- und Zinkoxydlösungen auf das Dinatriumplatin Sulfoplatinat zersetzend ein unter Bildung von Sulfosalzen, die allem Anschein nach eine den oben beschriebenen entsprechende Zusammensetzung besitzen. Ich habe dieselben nicht näher untersucht, da sie ein besonderes Interesse nicht darbieten.

Durch neutrale Erdsalze dagegen wird das Dinatriumplatin-Sulfoplatinat nicht zersetzt. Es erfolgt also Zersetzung nur durch die Salze solcher Metalle, die aus ihren neutralen Lösungen durch Schwefelnatrium gefällt werden.

Außer den in den vorhergehenden Nummern beschriebenen existiren zahlreiche andere Verbindungen, die sich ihrer Zusammensetzung nach dem allgemeinen Schema



unterordnen. Es hat sich z. B. gezeigt, daß in den unter 12 und 13 besprochenen Platinverbindungen das Zinn durch Titan und (wenigstens in der Natriumverbindung) das Platin durch Iridium isomorph vertreten werden kann. Außerdem wird beim Zusammenschmelzen von Palladiumchlorür-Ammoniak oder von Schwefelpalladium mit einem Ueberschuß von Schwefel und Pottasche eine prachtvolle blaue Palladium-Verbindung erhalten, die vielleicht derselben Reihe angehört, was indess noch der weiteren experimentellen Bestätigung bedarf.

Ich behalte mir vor, über diese sämtlichen, z sehr schönen Verbindungen in den nächsten Abhandlungen. Für jetzt wende ich mich zur Beschreibung des Schwefelsalzes, das sich hinsichtlich seiner Constitution 2 und 5 besprochenen Wismuthverbindungen stellt.

20. Schwefelkalium-Schwefelthallium.

Diese schöne Verbindung wird mit Sicherheit erhalten, wenn man 1 Theil Thalliumsulfat (Thallium) mit 6 Theilen trockenem kohlensaurem Natrium 1 Theilen Schwefel etwa 10 Minuten lang in einer Lampe zusammenschmilzt und die erkaltete Masse mit Wasser behandelt. Dabei hinterbleibt, während das Polysulfuret sich mit gelber Farbe löst, die Verbindung in Form eines dunkel cochenillerothlichen Pulvers, das, wie schon bei mäßiger Vergrößerung erkannt wird, aus lauter scharf ausgebildeten Tafeln von gelbrother Farbe besteht. Dasselbe lässt sich mit kaltem Wasser leicht vollständig waschen und hat nach dem Trocknen eine rothbraune Farbe. Bei der Analyse dieser Verbindung wurden folgende Resultate erhalten:

0,270 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben, durch Zersetzen mit Kali und Salpeter¹⁾ zersetzt, 0,400 Grm. Thalliumsulfat und 0,288 Grm. Jodthallium.

0,3335 Grm. (derselben Bereitung) wurde mit Schwefelsäure und wenig Salpetersäure zerlegt. Die filtrirte Lösung wurde durch Ammoniak und Ammoniumferridichlorid das Thallium gefällt und im Filtrat

es verdient bemerkt zu werden, dass beim Behandeln dieser Verbindung mit heissem Wasser sich etwas Thallium löst, während die Verbindung als schwarzbraunes Peroxyd ungelöst bleibt. Es ist demnach aus dem wässrigen Auszuge der Schmelze die Schwefelsäure entfernt worden ist, aus dem Filtrat die kleine, darin enthaltene Menge auf geeignete Weise abgeschieden und zur Bestimmung verwendet werden.

Kalium als Sulfat bestimmt. Das Schwefelthallium wurde auf bekannte Weise in Jodthallium verwandelt. Es wurden erhalten 0,094 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,358 Grm. Jodthallium.

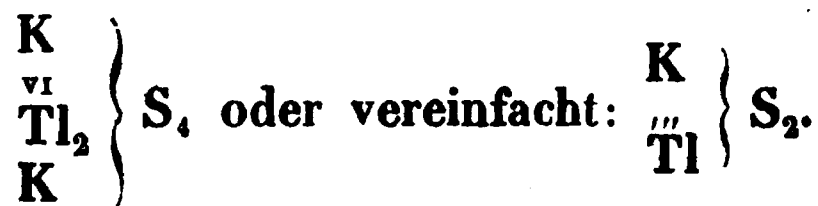
3) 0,436 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,124 Grm. schwefelsaures Kalium.

4) 0,307 Grm., durch Schwefelsäure und wenig Salpetersäure zersetzt, gaben 0,332 Grm. Jodthallium.

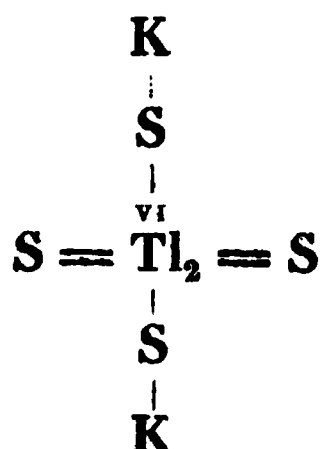
Diese Zahlen führen zu der Formel K_2S, Tl_2S_3 , wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
$K^2 = 78,26$	12,74 Proc.	—	12,63	12,75	—
$Tl_2 = 408,00$	66,42 „	65,70	66,26	—	66,64
$S_4 = 128,00$	20,84 „	20,35	—	—	—
<u>614,26</u>	<u>100,00.</u>				

Als typischer Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Verbindung könnte der folgende gegeben werden:



Die Structur der Verbindung könnte etwa in folgender Weise veranschaulicht werden:



Hiernach ist klar, dass das Thallium in dieser Verbindung dreiwertig und die Gruppe Tl_2 sechswertig fungirt oder mit anderen Worten: dass die Verbindung die dem schwarzen Thalliumperoxyd (Tl_2O_3) entsprechende Schwefelungsstufe (Tl_2S_3) enthält, die meines Wissens bis jetzt im isolirten Zustande nicht dargestellt ist.

Dem entsprechend verhält sich auch die Wasserstoff bei höherer Temperatur. Wird lich im Wasserstoffstrome erhitzt, so schmil zu einer schwarzbraunen Masse; bei weiter gelöst sie nahezu die Hälfte ihres Schwefelgehaltswasserstoff entweichen und der Rückstand wie ein Gemenge von Schwefelkalium und I felthallium.

0,4 Grm. Substanz gaben, nachdem das stoff daraus entwickelte Schwefelwasserstoff moniakalische Auflösung von reinem Kupfer war, bei der Zersetzung des Schwefelkupfer Schwefel in Substanz und 0,162 Grm. schwefelwasserstoff.

Die Hälfte vom Schwefelgehalte der Verbindung beträgt	Beobachteter Verlust an Schwefelwasserstoff
10,42 Proc.	10,05 P

Die Wirkung des Wasserstoffes verläuft der Zeichen



Die Eigenschaften der Verbindung sind feines, vollkommen gleichmäßiges Krystallpulver, scharf ausgebildeten, viereckigen Tafeln in sehr dünnen Schichten gelb oder gelbrothlich erscheinen. Ueber die Form derselben hat die Freundlichkeit gehabt, mir die folgende Zeichnung zu senden.



Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als durchsichtige quadratische Tafeln von röthlichgelber Farbe; die kleineren sind ganz rein, die grösseren enthalten in der Mitte eine kleinere Tafel von dunklerer Farbe in gleicher Stellung und solche dunkleren Partien finden sich auch in der Mitte der Ränder wie in der nebenstehenden Zeichnung dargestellt ist.*

Die Krystallchen besitzen lebhaften Glanz und geben feingerieben ein rostbraunes Pulver. Ihr spec. Gewicht ist = 4,263.

Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig und werden von Wasser nicht verändert. Beim Erhitzen im Röhrchen schmelzen sie zu einem schwarzbraunen Fluidum, das selbst bei schwacher Rothgluth nur eine Spur Schwefel ausgiebt und das beim Erkalten undeutlich krystallinisch erstarrt. — An der Luft erhitzt, färben sie sich dunkelschwarzbraun und sinken fast plötzlich, ohne wirklich zu schmelzen, auf ein geringes Volumen zusammen. Hierbei findet eine partielle Oxydation statt, denn in dem wässrigen Auszuge der erkalteten Masse läßt sich Schwefelsäure nachweisen.

Durch Salzsäure wird die Verbindung, besonders schnell beim Erwärmen, unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Abscheidung eines Gemenges von Chlorthallium und Schwefel zersetzt; der ausgeschiedene Schwefel erscheint durch eine geringe Beimengung von unzersetztem Schwefelthallium lichtbraun gefärbt. Aehnlich ist das Verhalten gegen mäßig concentrirte Schwefelsäure.

Salpetersäure bewirkt in der Wärme sofort Zersetzung unter Ausscheidung von gelbem Schwefel. Dagegen wirken Ammoniakflüssigkeit und Kalilösung selbst in der Wärme nicht zersetzend ein.

Beim Uebergießen mit einer Auflösung von Silbernitrat erfahren die Krystallchen unter Aufnahme von Silber eine partielle Zersetzung; sie färben sich in Folge dessen zunächst oberflächlich, allmählich durch die ganze Masse stahlblau, ohne daß übrigens ihre Form eine Veränderung erleidet.

Hierbei findet indeß nicht, wie bei der unter 1 beschriebenen Eisenverbindung (K_2S , Fe_2S_3), ein Austausch von Silber gegen Kalium allein statt, sondern gleichzeitig gegen Thallium, denn läßt man auf eine bestimmte Quantität der Verbindung diejenige Silbermenge einwirken, die gerade hinreichen würde, das Kalium zu ersetzen, so findet man in der Lösung, sobald das Silber daraus verschwunden ist, nicht nur Kalium, sondern auch Thallium in deutlich nachweisbarer Menge.

Ganz anders als gegen ein schmelzendes Gemenge von Pottasche und Schwefel verhält sich das Thalliumsulfat gegen ein solches von Soda und Schwefel. Die Schmelze erscheint in diesem Falle nach dem Erkalten fast ganz homogen und amorph; dieselbe giebt auf Wasserzusatz ein hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, das aber höchst unbeständig ist und sich in Berührung mit Luft und grösseren Mengen von Wasser schnell tiefbraun färbt. Der ausgewaschene braune Rückstand, der an der Luft keine weitere Veränderung erleidet, scheint nur Thallium und Schwefel und zwar im Verhältniß von 4:5 Atomen zu enthalten.

Ich werde bei einer späteren Gelegenheit auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen.

Berlin, im April 1870.

XI. *Akustische Abstossung und Anziehung;* *von K. H. Schellbach.*

Wenn man glaubt die Wirkung von Atomen, die sie aufeinander aus sehr kleiner Entfernung ausüben, begreifen zu können, so muß man auch zugeben, daß Anziehung oder Abstossung der Materie sich auf sehr große Entfernungen erstrecken könne. Die magnetischen und elektrischen Wirkungen in die Ferne bedürfen dann keiner besonderen Erklärung und müssen nicht etwa durch Beihülfe eines Zwischenmittels hervorgerufen werden. Nichtsdestoweniger wäre es möglich, daß Oscillationen des Aethers oder der Luft Erscheinungen der Anziehung oder Abstossung auf größere Entfernungen hervorrufen.

Einige Versuche, die ich bereits im verflossenen Sommer anstellte und Hrn. Prof. Quincke zuerst mittheilte, scheinen diese Vermuthung zu bestätigen. Ich brachte näm-

lich die Flamme eines Stearinlichts fast in Berührung einer horizontal befestigten Stimmgabel. Sobald Stimmgabel anstrich, wurde die Flamme ganz deutlich gestossen, so lange als die Gabel tönte. Befand die Flamme unter der Gabel, so wurde sie niedergedrückt zu einer Scheibe abgeplattet. Aehnliche Erscheinungen zeigten vertical befestigte Klangscheiben und Orgelpfeifen. Eine Lichtflamme an die Mündung eines Resonanzkästchens einer Stimmgabel, die in der Secunde 512 einfache Schwingungen machte, wurde stark und immerwährend abgestossen, so lange die Stimmgabel tönte. Bei stärkerem Tönen der Stimmgabel erlosch das Licht. Eine Gasflamme von 1 Centimeter Länge, die aus einem engen Glasrohre in die Mündung des Kästchens spaltete sich an der Mündung des Kästchens in zwei Theile. Der von Räucherkerzen aufströmende Rauch wurde ebenfalls abgestossen.

Gleich im Anfang meiner Versuche bemerkte ich an Fäden hängende Holundermarkkugeln angezogen zu werden, sowohl von einer tönenden Stimmgabel, als von vertical befestigten Klangscheiben. Von dem erwähnten Resonanzkästchen wurden leicht bewegliche Metallscheibchen und Kugeln, selbst wenn die Massen 120 Gramm schwer und sich acht Centimeter weit von der Mündung befanden, deutlich angezogen und zur Berührung mit dem Kästchen gebracht.

Mehrere dieser Versuche habe ich bereits zu Ende des vorigen Sommersemesters Hrn. Geheimrath Magnus mitgetheilt, der die jungen Physiker, welche bei ihm anwesend waren, damit bekannt machte. Auch Hr. Prof. Poggendorff theilte im December einige dieser Versuche bei mir. Es gelang aber nicht alle Stimmgabeln diese Erscheinung in der Stärke hervorzurufen, denn als ich im verflossenen Jahre dieselben Versuche mit anderen Apparaten ausführen wollte, mißlangen sie.

Wegen vieler Berufsgeschäfte bin ich bisher verhindert worden, meine Versuche fortzusetzen. Da ich aber aus

der *Proceedings of the Royal Society of London* ersehe, daß Hr. Guthrie ähnliche Versuche angestellt hat, so finde ich mich jetzt zu dieser vorläufigen Mittheilung veranlaßt.

XII. Ueber die durch Muskelcontractionen geleistete Beugungsarbeit; von Dr. R. Most.

Ist ein Muskel AB (Fig. 10 Taf. II), z. B. der *m. brachialis internus*, in der Contraction begriffen, um die Knochen AC und BC einander zu nähern, so ist das Drehungsmoment, welches derselbe ausübt, wegen des veränderlichen Abstandes CD des Muskels vom Gelenk C , selbst veränderlich; wichtiger als die Frage nach diesem Drehungsmoment, auf welches in den anatomischen Lehrbüchern aufmerksam gemacht wird ¹⁾, erscheint uns die Frage danach, wie die in den Muskeln disponible Arbeit zur Verwendung komme. Bezeichnen wir die augenblickliche Länge des in der Contraction begriffenen Muskels AB mit u , so wird die Kraft K , welche er in diesem Zustande zu leisten fähig ist, offenbar eine Function von u seyn; da es sich hier nur um eine Schätzung handelt, soll die Kraft K in den nachfolgenden Rechnungen constant angenommen werden; für die unendlich kleine Contraction du ist die Arbeit gleich $K du$. Bezeichnet man nun die größte Länge des Muskels, bei welcher er also in keiner Weise tetanisirt ist, mit a , seine kleinste Länge, bei der er vollständig contrahirt ist, mit b , so ist die durch eine vollständige Contraction disponibel

gemachte Arbeit: $\int_b^a K \cdot du = K(a - b)$; setzen wir voraus,

daß in dem Gelenk C eine Beugung von 180° möglich sey,

1) Vergl. Hermann Meyer, Physiologische Anatomie S. 155 u, 156.

so ergeben sich für die Entfernungen der Ansatzpunkte A und B von dem Gelenk C die Gleichungen:

$$AC = \frac{a+b}{2} \qquad BC = \frac{a-b}{2}.$$

Zunächst soll nun die Verwendung der disponiblen Arbeit beurtheilt werden, unter der Voraussetzung, dass die Anheftungsstelle A fixirt sey, und also nur der Knochen BC bewegt werde; die in B angreifende Kraft $K = E$ wird in die beiden Componenten BF parallel mit BC , und BF' recht dazu zerlegt; da nun bei der Fixirung der Stelle A , d. h. des Knochens AC in der Richtung der Componente BF keine Bewegung, also auch keine Arbeit stehen kann, andererseits aber Arbeit nicht verloren gehen kann, so muß in diesem Falle die ganze disponiblen Arbeit zur Beugung verwendet werden. Man überzeugt sich auch in folgender Weise. Es ist:

$$BG = K \cdot \frac{DC}{BC},$$

verkleinert sich nun $\angle ACB = \varphi$ durch Contraction des Muskels um $d\varphi$, so macht der Punkt B in der Richtung des Weges $BC \cdot d\varphi$; die in B geleistete Arbeit ist $K \cdot DC \cdot d\varphi$; nun ist aber

$$DC = \frac{AC \cdot BC \cdot \sin \varphi}{\sqrt{AC^2 + BC^2 - 2AC \cdot BC \cos \varphi}}$$

also

$$DC \cdot d\varphi = d \cdot \frac{AC \cdot BC \cdot \sin \varphi}{\sqrt{AC^2 + BC^2 - 2AC \cdot BC \cos \varphi}}$$

also ist die in B geleistete Arbeit gleich der contraction disponiblen gemachten Arbeit $K \cdot du$. Der Fall für die Beugungsarbeit ist also der, dass der Knochen vollkommen fixirt ist; findet das nicht statt, sondern bewegt sich etwa der Knochen AC um das Gelenk H , so tritt auch in der Richtung der Componente BF' Bewegung ein und ein Theil der disponiblen Arbeit wird hier verwendet. Bildet HC (Fig. 11 Taf. II) die festen Axe HX den Winkel ψ , so verändere sich um $d\psi$, während gleichzeitig der Winkel φ um $d\varphi$ verändert wird. Bei der Contraction des Muskels

und B die Kraft K an als AH und BE ; bezeichne die Winkel bei A und B mit α und β , so sind die Componenten der Kraft BE zu bestimmen durch die Seiten $BG = K \cdot \sin \beta$ und $BF = K \cdot \cos \beta$; BG ist die Bewegung des Knochens CB ; BF denke man sich als CL verlegt und parallel und senkrecht zu BC und CN zerlegt, so wirkt $CN = K \cdot \cos \beta \cdot \sin \alpha$ auf den Knochen HC , während gleichzeitig in A die Kraft $AC = K \cdot \sin \alpha$ angreift. Um nun die Wege der Punkte in der Richtung dieser Kräfte zu bestimmen, man sich zunächst mit constantem φ den Winkel ψ geändert, so dass HCB in die Lage HC_1B_1 übergeht, dann erst trete die Veränderung von φ um $d\varphi$ ein, die auf den Knochen HC verwendete Arbeit A_1 , somit:

$$1) \quad dA_1 = K \cdot \cos \beta \cdot \sin \alpha \cdot HC \cdot d\psi = K \cdot \sin \alpha \cdot HC \cdot d\psi$$

um nun die Projection von BB_1 auf BG zu bestimmen, verlängere man BC und B_1C_1 bis zum gemeinsamen Punkte P , dann überzeugt man sich leicht, dass der Winkel B_1PB gleich ψ ist; macht man also CB_1 gleich und parallel CB , so ist $BB_1 = CB \cdot d\psi$ und $B_1B_2 = CC_1 = HC \cdot d\psi$; giebt sich für die auf CB verwendete Kraft A_2 ,

$$1.) \quad dA_2 = K \cdot \sin \beta [-BC d\varphi - CB \cdot d\psi + \cos \varphi \cdot BC \cdot d\varphi]$$

nennt man die Gesamtarbeit A , so ist:

$dA = dA_1 + dA_2 = -K \cdot \sin \beta \cdot BC \cdot d\varphi = -K \cdot \sin \beta \cdot BC \cdot d\varphi$ wie es seyn muss. — Um die Anwendung der Formeln (1) und 1.) zu zeigen, soll die Vertheilung der Kraft auf beide Knochen bestimmt werden unter der Voraussetzung, dass sich der Muskel AB selbst parallel bewegt, ist $d\psi = d\alpha$, also, indem man für die Sinus von α und β bekannte Werthe einsetzt:

$$2) \quad \begin{cases} dA_1 = K \cdot \cos \beta \cdot \frac{HC}{BC} \cdot u \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha - K \cdot H \cdot d\alpha \\ dA_2 = -K du - K \cdot AC \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha \\ \quad + K \cdot \frac{HC \cdot AC}{BC} \cos \varphi \cdot d\varphi \end{cases}$$

führt man durch die Gleichungen:

$$d \cdot \cos \alpha = \frac{1}{2AC} \left(1 - \frac{ab}{u^2}\right) du$$

$$\cos \beta = \frac{u^2 - ab}{2uBC} \qquad \cos \varphi = \frac{AC^2 + BC^2}{2AC \cdot B}$$

die Ausdrücke auf u und integrirt, entsprechend
entwicklung von a bis b , so erhält man:

$$3) \quad A_1 = \frac{K}{3} \cdot \frac{HC}{AC} (a - b)$$

$$A_2 = K(a - b) - \frac{K}{3} \cdot \frac{HC}{AC} (a - b);$$

liegt also die Ansatzstelle A dem Gelenk H nah
man $\frac{HC}{AC}$ gleich 1 setzen kann, so wird $\frac{1}{3}$ der d
Arbeitskraft auf den ersten Knochen HC , $\frac{2}{3}$ auf
ten verwandt.

Bei diesen Rechnungen ist vorausgesetzt, daß
chen bei ihrer Bewegung, wie eine Maschine im
ren Proceß, nur Widerstände finden, welche den
Kräften gleich sind oder doch nur unendlich
ihnen verschieden sind. Freilich erscheinen die
Kräfte wenig constant, so durchläuft z. B. das
moment, welches den Knochen BC (Fig. 10 Taf.
die Werthe von Null bis $K \cdot BC = K \cdot \frac{a-b}{2}$.
man aber den Durchschnitt aller Drehungsmomen

$$\frac{K \int_a^b DC \cdot du}{\int_a^b du} = \frac{K}{2(a-b)} \int_a^b \sqrt{(a^2 - u^2)(u^2 - b^2)} \frac{du}{u} = \frac{\pi}{4} \frac{a+b}{2}$$

so erkennt man, daß derselbe dem Maximum sehr
berücksichtigt man nun noch, daß der Apparat b
verrichtungen selten aus der vollen Strecklage se
gung beginnt und ebenso wenig in die letzte Beuge
geht, daß überhaupt die Knochendicke die Mini
des Drehungsmomentes gar nicht eintreten läßt, i

man, daß der Muskel, welcher bei seiner Contraktkraft K entwickelt, fähig ist, annähernd einen V mit dem Drehungsmoment $\frac{\pi}{8}K(a - b)$ zu überwi-

Nekrolog.

Abermals haben Physik und Chemie, haben dies einen herben Verlust erlitten, der auch in weite empfunden werden wird. Gustav Magnus, n jener Männer, die aus der Schule von Berzelius gangen sind, ist leider, nach mehr als 40jähriger Thätigkeit für beide Wissenschaften, am 4^{ten} dies einer langwierigen und schmerzhaften Krankheit z gefallen. Wer dem Verewigten näher gestanden da weiß, wie viel er, neben seinen eigenen g Forschungen, zur Förderung und Belebung des schen Studiums in Berlin beigetragen hat und ob auch fernerhin noch beigetragen haben würde, mit einstimmen in die gerechten Klagen seiner z Freunde und Schüler, denen er viel, viel zu früh worden ist. Gleichwie er durch die Humboldt tung, die hauptsächlich sein Werk ist, dem groß forscher ein immerwährendes Denkmal errichtet ha auch sein Name für immer in der Wissenschaft und denen ein Vorbild seyn, die berufen werd die durch seinen Tod eingetretene sehr fühlbare l zufüllen.

Berlin, 24. April 1870.

Pogge

Fig. 9.

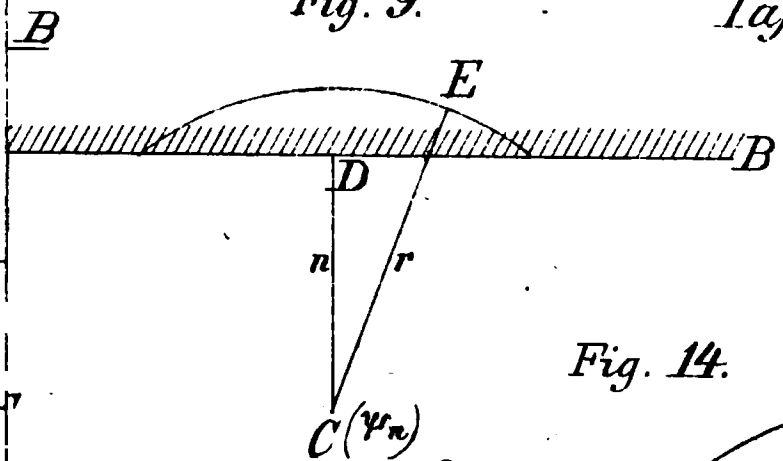


Fig. 14.

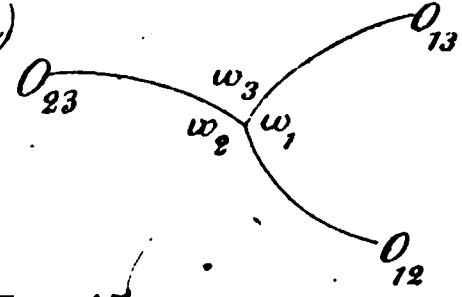


Fig. 15.

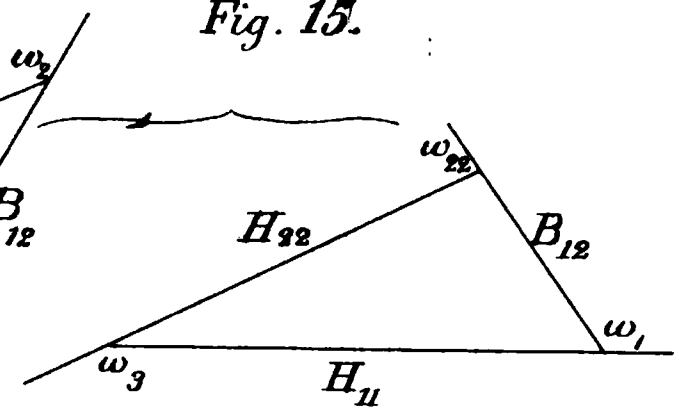


Fig. 13.

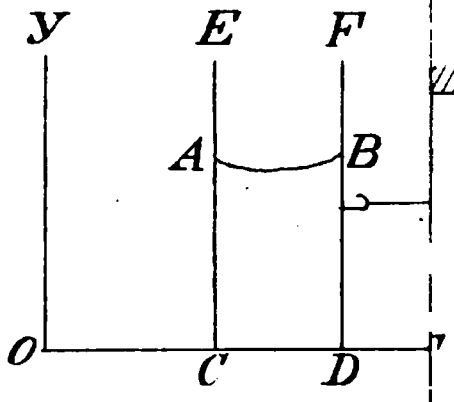


Fig. 12.

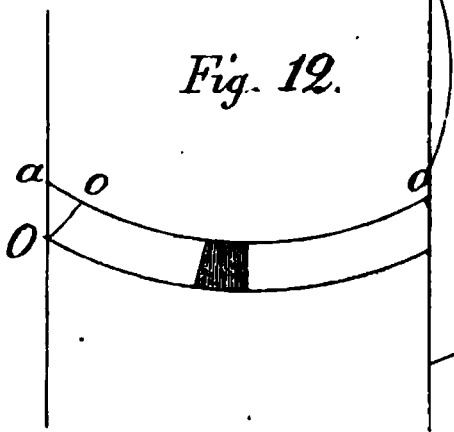


Fig. 8.

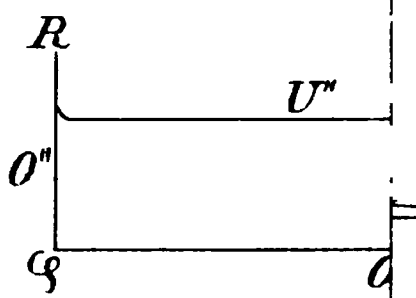


Fig. 16.

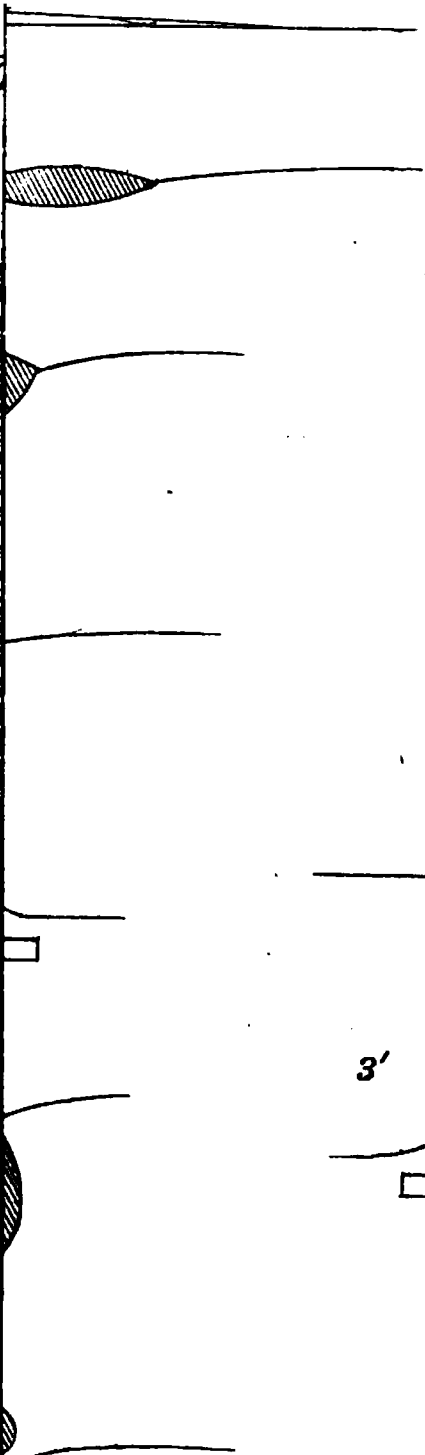
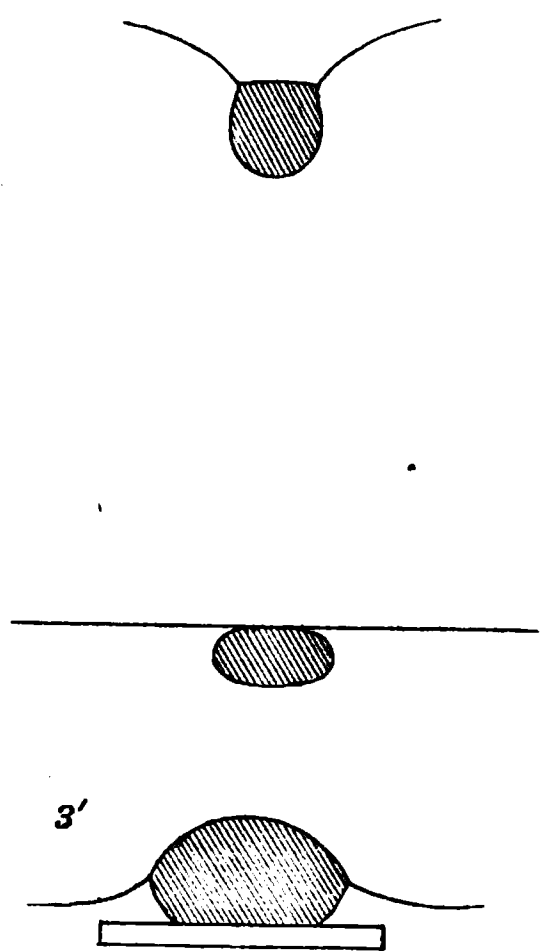
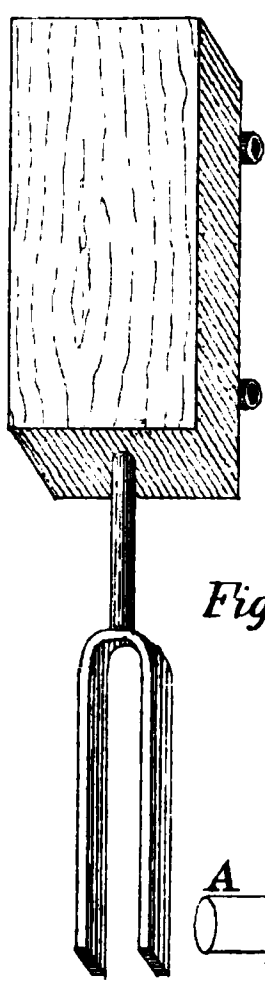


Fig. 6.



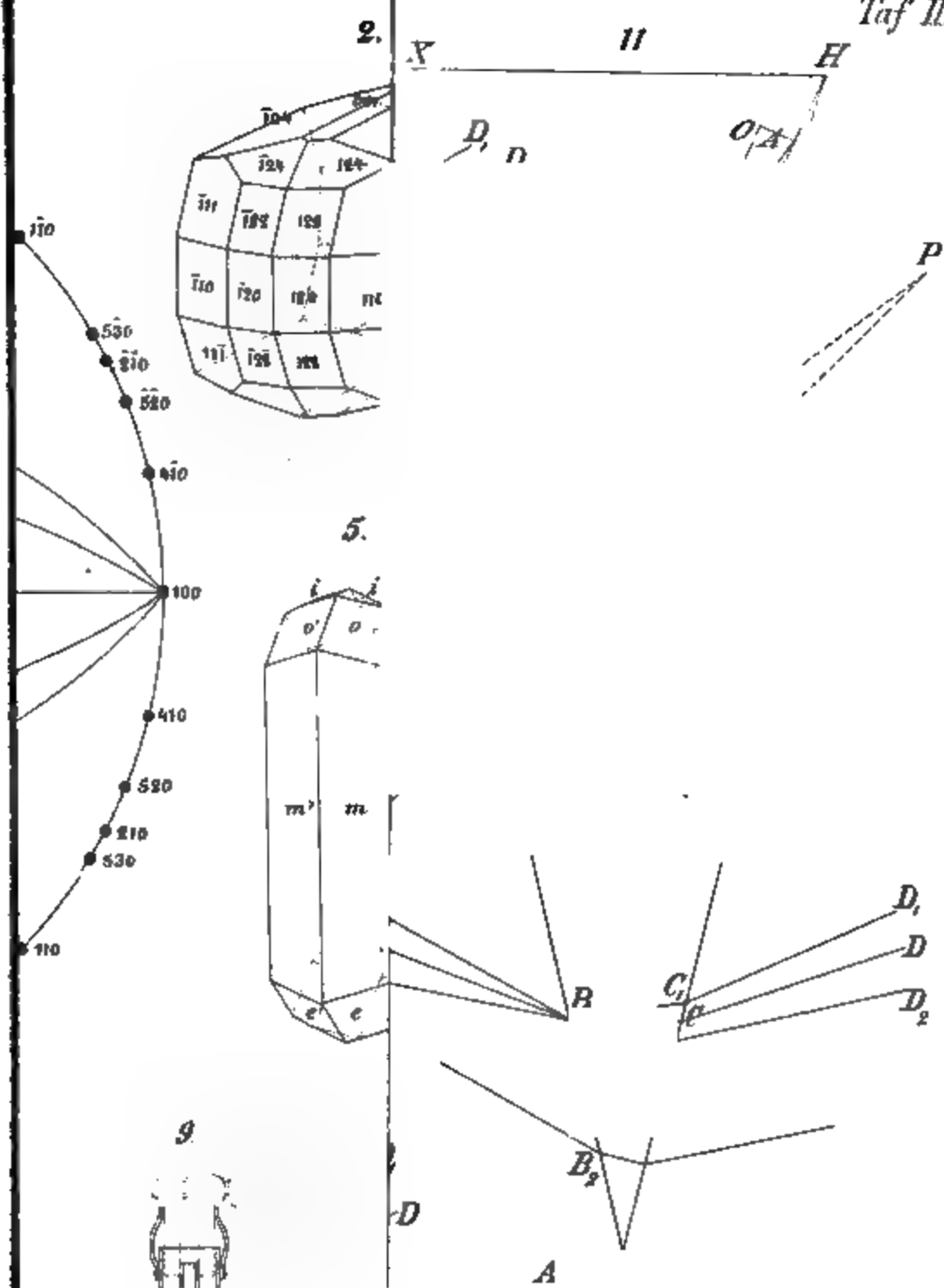


Fig 7.



Fig. 10.

Taf. IV.

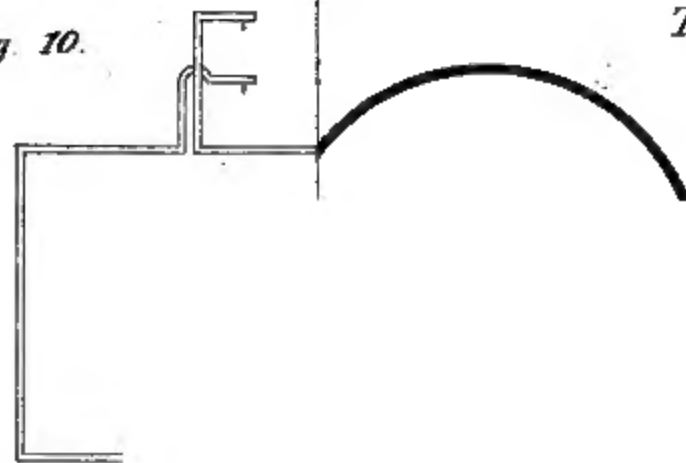
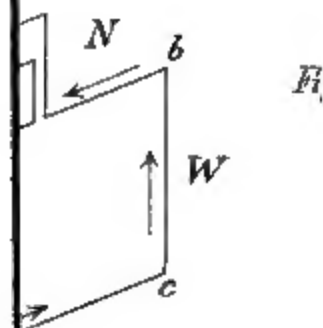
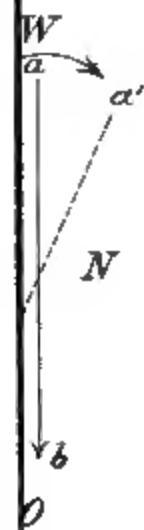


Fig. 4.



F_1



F_1

